

|                          |       |       |          |          |       |
|--------------------------|-------|-------|----------|----------|-------|
| (51)Int.Cl. <sup>6</sup> |       | 識別記号  | 庁内整理番号   | F I      |       |
| C 0 8 F                  | 8/00  | M H Z | 7442-4 J |          |       |
| A 6 1 F                  | 13/46 |       |          |          |       |
| A 6 1 L                  | 15/60 |       |          |          |       |
|                          |       |       | 7421-4 C | A 6 1 F  | 13/18 |
|                          |       |       | 2119-3 B | A 4 1 B  | 13/02 |
|                          |       |       |          | 3 0 7    | A     |
|                          |       |       |          | D        |       |
|                          |       |       |          | 審査請求     | 未請求   |
|                          |       |       |          | 予備審査請求   | 有     |
|                          |       |       |          | (全 78 頁) |       |

|              |                             |         |   |
|--------------|-----------------------------|---------|---|
| (21)出願番号     | 特願平6-510279                 | (71)出願人 | ザ・ダウ・ケミカル・カンパニー                             |
| (86) (22)出願日 | 平成5年(1993)10月14日            |         | アメリカ合衆国ミシガン州48640, ミドランド, アボット・ロード, ダウ・センター |
| (85)翻訳文提出日   | 平成7年(1995)4月14日             |         | 2030  |
| (86)国際出願番号   | P C T / U S 9 3 / 0 9 8 4 8 | (72)発明者 | グレアム, アンドリュー・ティー                            |
| (87)国際公開番号   | W O 9 4 / 0 9 0 4 3         |         | アメリカ合衆国ミシガン州48642, ミドランド, イースト・ウィリーズ・コート    |
| (87)国際公開日    | 平成6年(1994)4月28日             |         | 2214  |
| (31)優先権主張番号  | 0 7 / 9 6 0, 6 7 4          | (74)代理人 | 弁理士 湯浅 恭三 (外6名)                             |
| (32)優先日      | 1992年10月14日                 |         |   |
| (33)優先権主張国   | 米国 (U S)                    |         |   |
| (31)優先権主張番号  | 0 7 / 9 6 0, 6 7 5          |         |   |
| (32)優先日      | 1992年10月14日                 |         |   |
| (33)優先権主張国   | 米国 (U S)                    |         |   |

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 改良された性質を有する吸水性ポリマー

(57)【要約】

1 実施態様において、本発明は改良された性質を有する表面架橋した吸水性ポリマーと、その製造方法とを提供する。表面架橋と組合せた、好ましい第1架橋剤の使用によって、好ましい吸収性が得られる。適切な第1架橋剤は、メチレンビスアクリルアミド、ビス（アクリルアミド）酢酸とその塩、アリルアクリレート、アリルメタクリレート、及びビニル官能基とアリル官能基の両方を有するエステル若しくはアミドを含む。他の実施態様では、本発明は界面活性剤の不存在下のヒドロゲルに表面架橋剤を添加することによる吸水性ポリマーの製造方法を提供する。

## 【特許請求の範囲】

1. 部分的に中和された $\alpha$ ,  $\beta$ -エチレン系不飽和モノマーの架橋ポリマーを含む吸水性ポリマー物質であって、該架橋ポリマーがメチレンビスアクリルアミド、ビス(アクリルアミド)酢酸とその塩、アリルアクリレート、アリルメタクリレート、及びビニル官能基とアリル官能基の両方を有するエステル若しくはアミド、又は高エトキシ化トリメチロールプロパントリアクリレートから成る群から選択される第1架橋剤によって架橋され、さらに、該架橋ポリマーが表面架橋剤によって架橋され、このときにポリマーの表面近くに存在する分子鎖が架橋されるものである前記吸水性ポリマー物質。

2. 表面架橋剤がポリヒドロキシ化合物である請求項1記載の吸水性ポリマー物質。

3. ポリヒドロキシ化合物がジエチレングリコール、トリエチレングリコール、グリセロール、プロピレングリコール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトール及びポリエチレングリコールから成る群から選択される請求項2記載の吸水性ポリマー物質。

4. ポリヒドロキシ化合物がグリセロールである請求項2記載の吸水性ポリマー物質。

5. 第1架橋剤がアリルメタクリレートである請求項1記載の吸水性ポリマー物質。

6. 表面架橋剤が架橋ポリマーの重量に基づいて0.00025～2重量%の量で供給される請求項1記載の吸水性ポリマー物質。

7. 次の工程：

(a) メチレンビスアクリルアミド、ビス(アクリルアミド)酢酸とその塩、アリルアクリレート、アリルメタクリレート、及びビニル官能基とアリル官能基の両方を有するエステル若しくはアミドから成る群から選択される第1架橋剤によって架橋された、部分的に中和された $\alpha$ ,  $\beta$ -エチレン系不飽和モノマーの架橋ポリマーを製造する工程；

(b) 表面架橋剤が該架橋ポリマーの内部に実質的に浸透することなく該架橋ポリマーを被覆して、被覆架橋ポリマーを形成するような条件下で、該架橋ポリマ

ーを表面架橋剤と接触させる工程；及び

(c) 該被覆架橋ポリマーの表面を架橋させるために、該表面架橋剤が該架橋ポリマーと反応するような条件下で、該被覆架橋ポリマーを加熱する工程を含む水性流体吸収性物質の製造方法。

8. 架橋ポリマーが、工程(b)の接触時に、架橋ポリマー20～95%と水5～80%とを含むヒドロゲルとして存在する請求項7記載の方法。

9. さらに、

(d) 被覆架橋ポリマーを、ヒドロゲル内に保留される水分が少なくとも部分的に除去されるが、表面架橋剤が被覆架橋ポリマーと反応しないように、乾燥させる工程であって、工程(b)の接触後の工程(c)の加熱前に実施する乾燥工程を含む請求項7記載の方法。

10. さらに、

(d) 工程(b)の接触前に、架橋ポリマーを約15%未満の水分含量までに乾燥させる工程を含む請求項7記載の方法。

11. さらに、

(e) 工程(d)の乾燥後の、工程(c)の加熱前に機械的手段によって被覆架橋ポリマーの粒度を縮小する工程を含む請求項9又は10に記載の方法。

12. 架橋ポリマーが、工程(b)の接触時に、約5重量%未満の水分含量を有する粉末として存在する請求項7記載の方法。

13. 次の工程：

(a) カルボキシル部分を含む吸水性樹脂20～95%と、水5～80%とを含むヒドロゲルを、界面活性剤の不存在下の表面架橋剤を含み、さらに任意に付加的な水及び／又は水混和性の極性溶剤を含む組成物と、該表面架橋剤が該ヒドロゲルの該吸収性樹脂粒子の内部に実質的に浸透することなく該ヒドロゲルを被覆して、被覆ヒドロゲルを形成するような条件下で接触させる工程；

(b) 水と、存在する場合の任意の付加的な水及び任意の溶剤とが実質的に除去され、表面架橋剤がカルボキシル部分と有意に反応しないように、該被覆ヒドロ

ゲルを乾燥させて、乾燥した被覆樹脂を形成する工程；

(c) 該乾燥した被覆樹脂の粒度を機械的な手段によって縮小して、乾燥した被覆粒子を形成する工程；及び

(d) 該乾燥した被覆粒子の表面を架橋させるために、該表面架橋剤がカルボキシル部分と反応するような条件下で、該乾燥した被覆粒子を加熱する工程を含む水性流体吸収性物質の製造方法。

14. 工程(b)の乾燥が約10%未満の水分含量を有する乾燥した被覆樹脂を生ずる請求項13記載の方法。

15. 表面架橋剤が、表面架橋剤を含み、水、有機溶剤及び界面活性剤から成る群から選択される1種以上の成分を任意に含む組成物として供給される請求項7又は13のいずれかに記載の方法。

16. 該組成物がポリヒドロキシ化合物50～100%と水0～50%とを含み、有機溶剤を含まない請求項7又は13のいずれかに記載の方法。

17. 表面架橋剤がポリヒドロキシ化合物である請求項7又は13のいずれかに記載の方法。

18. ポリヒドロキシ化合物がジエチレングリコール、トリエチレングリコール、グリセロール、プロピレングリコール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトール及びポリエチレングリコールから成る群から選択される請求項7又は13のいずれかに記載の方法。

19. ポリヒドロキシ化合物がグリセロールである請求項7又は13のいずれかに記載の方法。

20. 表面架橋剤が吸水性樹脂の重量に基づいて少なくとも約200ppmのレベルで供給される請求項7又は13のいずれかに記載の方法。

21. 表面架橋剤が吸水性樹脂の重量に基づいて少なくとも約500ppmのレベルで供給される請求項7又は13のいずれかに記載の方法。

22. 表面架橋剤が吸水性樹脂の重量に基づいて少なくとも約1000ppmのレベルで供給される請求項7又は13のいずれかに記載の方法。

23. 表面架橋剤が吸水性樹脂の重量に基づいて少なくとも約3000ppmのレベルで供給される請求項7又は13のいずれかに記載の方法。

24. 加熱を175～230℃の温度において5～75分間実施する請求項8記載の方法。

25. 請求項7又は13のいずれかに記載の方法によって製造される水性流体吸収性物質。

26. 吸収性物質をパーソナルケアデバイスに混入することを含む請求項1又は22のいずれかに記載の水性流体吸収性物質の使用方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 改良された性質を有する吸水性ポリマー

本発明は、改良された性質を有する表面架橋した吸水性ポリマーに関する。本発明はさらに、このようなポリマーの製造方法にも関する。本発明はさらに、このようなポリマーの使用方法にも関する。

水膨潤性ポリマーは、例えば衛生ナプキン、失禁デバイス及び使い捨て式ベビー用おむつのような、体液を吸収するパーソナルケアデバイスの構成要素として用いられる。このようなポリマーの例は米国特許第3,926,891号；第4,190,562号及び第4,293,609号に開示されている。

吸収性ポリマーを製造するための種々な方法が知られている。例えば、米国特許第4,833,222号は表面活性剤によって中和されたモノマーからの吸収性ポリマーの製造方法を教示する。米国特許第4,808,637号は、重合を開始させるための熱源として好ましくはマイクロ波放射線を用いた、アクリル酸、カルボン酸のアルカリ金属塩、酢酸アルミニウム、硫酸アルミニウム及び水の均一な反応を教示する。

もう一つの方法は、反応媒質中の特定の量の重合可能な酸基含有モノマーと、架橋剤と、任意のフリーラジカル開始剤とから本質的に成る反応混合物を形成する工程と、その後に重合する工程と、酸官能基の少なくとも一部を中和する工程とを含む。

パーソナルケアデバイスに用いられる吸収性ポリマーは遠心容量 (centrifuge capacity)、荷重下吸収度 (absorbence under load)、剪断弾性率及び抽出物 %を含めた、ある一定の性能特性を特徴とする。

米国特許第4,666,983号は、カルボキシル基を有する吸収性樹脂粉末100重量部と、この吸収性樹脂粉末の少なくとも表面付近に存在する分子鎖を架橋するための架橋剤0.0001～10重量部とを混合することによって得られる吸収性製品を開示する。

米国特許第4,734,478号は、カルボキシル含有吸水性樹脂の粉末100重量部を多価アルコール0.001～10重量部と混合し、この混合物を少なくとも100℃の温度に加熱して、該粉末を該多価アルコールと反応させること

によって得られる、その表面近くに分子鎖を有する吸水性樹脂粉末を開示し、該粉末と該多価アルコールとの混合を該粉末100重量部につき0.01～8重量部の親水性有機溶媒と0～8重量部の水との存在下で実施することを含む改良を開示する。

日本公開公報第84632/1981号は、アクリル酸10～40モル%とアクリレート塩60～100モル%とから成るアクリル酸/アクリレートベースドポリマー100重量部につき、水溶性及び/又は水分散性界面活性剤0.01～10重量部と水溶性多価アルコール0.005～20重量部とから得られる架橋ポリ(アクリル酸アルカリ金属)物質から成る吸収剤を開示し、この場合にポリマーはゲル重合によってゲルとして形成され、その後に加熱され、乾燥される。

ヨーロッパ特許出願第248,963号は、吸水性樹脂粒子の表面をポリ第4級アミンによって処理して、吸収速度を有意に高め、荷重下吸収度(AUL)を10%高めるための後処理方法を開示する。この開示された方法では、ポリ第4級アミンをメタノール中の溶液として塗布する。

ヨーロッパ特許出願第248,437号は、水溶性過酸化物ラジカル開始剤の水溶液を吸水性樹脂粒子の表面に吹付け、被覆された粒子を加熱することからなる後表面架橋方法を開示する。この参考文献は、吸水度と吸水速度との改良という産物を生ずる、付加的な表面架橋の達成を主張する。この参考文献は、吸収性ポリマーの表面中への水溶液の浸透の均一性が例えばメタノールのような水溶性有機溶剤を用いることによって改良されることを開示する。この開示された方法は高レベルの過酸化物フリーラジカル開始剤を使用し、このことが部分的に中和されたポリアクリル酸を変色させて、製品をパーソナルケア用途のために魅力的なものにするという欠点を有する。開示された方法は抽出可能なポリマー(例えば、低分子量水溶性ポリマー)の量を、ポリマーが加熱された場合に、増加させるという欠点をさらに有する。

ドイツ特許第3,713,601号はグリシジル又はポリグリシジル化合物の架橋剤の添加によって表面架橋を得る方法を開示する。これらのポリマーは、ポリマーがヒトの皮膚と接触することが考えられる用途には好ましくない。



産業界は荷重下吸収度と容量 (capacity) とを改良した水性流体吸収剤に大きな

利点を見い出している。産業界はさらにこのような水性流体吸収剤の製造方法に大きな利点を見い出している。

したがって、1実施態様では、本発明は部分的に中和された $\alpha$ ,  $\beta$ -エチレン系不飽和モノマーの架橋ポリマーを含む吸水性ポリマー物質を提供する、この架橋ポリマーはメチレンビスアクリルアミド、ビス(アクリルアミド)酢酸とその塩、アリルアクリレート、アリルメタクリレート、及びビニル官能基とアリル官能基の両方を有するエステル若しくはアミド、又は高エトキシ化トリメチロールプロパントリアクリレートから成る群から選択される第1架橋剤によって架橋され、該架橋ポリマーはさらに表面架橋剤によって架橋され、このときにポリマーの表面近くに存在する分子鎖が架橋されるものである。

他の実施態様では、本発明はさらに、次の工程：

(a) メチレンビスアクリルアミド、ビス(アクリルアミド)酢酸とその塩、アリルアクリレート、アリルメタクリレート、及びビニル官能基とアリル官能基の両方を有するエステル若しくはアミドから成る群から選択される第1架橋剤によって架橋された、部分的に中和された $\alpha$ ,  $\beta$ -エチレン系不飽和モノマーの架橋ポリマーを製造する工程；

(b) 表面架橋剤が該架橋ポリマーの内部に実質的に浸透することなく該架橋ポリマーを被覆して、被覆架橋ポリマーを形成するような条件下で、該架橋ポリマーを表面架橋剤と接触させる工程；及び

(c) 該被覆架橋ポリマーの表面を架橋させるために、該表面架橋剤が該被覆された架橋ポリマーと反応するような条件下で、該被覆架橋ポリマーを加熱する工程

を含む水性流体吸収性物質の製造方法を提供する。

表面架橋と組合せた、請求の範囲に述べる好ましい第1架橋剤の特有の組合せによって、例えば荷重下吸収度及び容量のような、吸収性の改良されたバランスが実現される。得られる組成物は水性流体吸収剤を用いる如何なる用途において



も高性能を与える。特に、本発明の組成物はパーソナルケアデバイスに大きな有用性を見い出しており、この場合には、ポリマーが実質的な量の流体を保持する容量を有し、このような流体を例えば座るときのような、圧力が及ぼされるときに保留することが重要である。

他の実施態様では、本発明は、次の工程：

(a) カルボキシル部分を含む吸水性樹脂20～95%と、水5～80%とを含むヒドロゲルを、界面活性剤の不存在下の表面架橋剤を含み、任意にさらに付加的な水及び／又は水混和性の極性溶剤を含む組成物と、表面架橋剤が該ヒドロゲルの吸収性樹脂粒子の内部に実質的に浸透することなく該ヒドロゲルを被覆して、被覆ヒドロゲルを形成するような条件下で接触させる工程；

(b) 水と、存在する場合の任意の付加的な水及び任意の溶剤とが実質的に除去されて、表面架橋剤がカルボキシル部分と有意に反応しないように、被覆ヒドロゲルを乾燥させて、乾燥した被覆樹脂を形成する工程；及び

(c) 該乾燥した被覆樹脂の粒度を機械的な手段によって縮小して、乾燥した被覆粒子を形成する工程；及び

(d) 乾燥した被覆粒子の表面を架橋させるために、該表面架橋剤がカルボキシル部分と反応するような条件下で、該乾燥した被覆粒子を加熱する工程を含む水性流体吸収性物質の製造方法を提供する。

上記その他の実施態様を下記の詳細な説明においてさらに詳しく説明する。

一般に、吸水性樹脂粒子はゲル重合方法によって又は逆懸濁(reverse suspension)重合方法のいずれかによって製造され、これらの両方法は周知である。

ゲル重合方法では、モノマーを水溶液中で重合する。例えば架橋剤と界面活性剤のような、ある種の添加剤をモノマー混合物中に混入することができる。重合方法の生成物は、少なくとも約5重量%の水を含むポリマーの水膨潤形であるヒドロゲルである。一般に、このヒドロゲルに対して粒度を縮小するための機械的手段を実施して、ヒドロゲルを粒状にする。その後、ヒドロゲルを乾燥させて、水を除去する。次に、この粒子に対してさらに、チョッピング(chopping)、磨砕及びふるい分けを含めた、粒度縮小と分粒との機械的手段を実施する。

ここで用いる表面架橋したとは、重合の完成後に粒子が表面において又は表面近くで被覆されるような条件下で架橋剤と接触し、表面架橋剤が粒子の表面における又は表面近くのカルボキシル基と反応して、吸水性樹脂を架橋させるような条件に粒子が暴露された吸収性樹脂ポリマー粒子を意味する。

ここで用いるヒドロゲルとは、水膨潤した樹脂粒子を意味する。好ましい実施態様では、このようなヒドロゲルは吸水性ポリマー15～95重量%を、水含有残部と共に含む。より好ましい実施態様では、ヒドロゲルは30～95%の吸水性ポリマーを含む。最も好ましい実施態様では、ヒドロゲルは80～95%の吸水性ポリマーを含む。

以下でさらに詳述するように、表面架橋剤は製造プロセスの殆ど如何なる段階においても塗布することができる。例えば、表面架橋剤を65～80%の水分含量を有する反応器を出るヒドロゲル；15～35%の水分含量を有する不完全に乾燥したヒドロゲル；5～15%の水分含量を有するより完全に乾燥したヒドロゲル；又は約5%未満の水分含量を有するポリマー粉末に塗布することができる。

本発明に有用に用いられる水膨潤性又は軽度に架橋した親水性ポリマーは、多量の流体を吸収することができる周知の親水性ポリマーのいずれでもよい。特に、この発明に有用な吸水性ポリマーはカルボキシル部分を含む吸水性ポリマーである。吸水性樹脂100gにつき少なくとも約0.01当量のカルボキシル基が存在することが好ましい。

好ましいカルボキシル基含有吸水性ポリマーには、澱粉-アクリロニトリルグラフトコポリマーの加水分解物、澱粉-アクリル酸グラフトコポリマーの部分中和生成物、酢酸ビニル-アクリル酸エステルコポリマーのケン化生成物、アクリロニトリルコポリマーの加水分解物、アクリロニトリルコポリマーの加水分解物の架橋生成物、アクリルアミドコポリマーの加水分解物、アクリルアミドコポリマーの加水分解物の架橋生成物、ポリアクリル酸の部分中和生成物、及び部分中和ポリアクリル酸の架橋生成物がある。

幾つかの適当なポリマー及びそれらの製造方法の例は米国特許第3,997,

484号；第3, 926, 891号；第3, 935, 099号；第4, 090, 013号；第4, 093, 776号；第4, 340, 706号；第4, 446, 261号；第4, 683, 274号；第4, 459, 396号；第4, 708, 997号；第4, 076, 663号；及び第4, 190, 562号に開示され、これらの特許の関連部分は本明細書に援用される。このような親水性ポリマーは、例えばモノカルボン酸、ポリカルボン酸、アクリルアミド及びこれらの誘導体の

ような、水溶性 $\alpha$ ,  $\beta$ -エチレン系不飽和モノマーから製造される。

適当な $\alpha$ ,  $\beta$ -エチレン系不飽和モノマーには、例えばアクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イソクロトン酸及びこれらのアルカリ金属塩とアンモニウム塩；マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、アクリルアミド、メタクリルアミド及び2-アクリルアミド-2-メチル-1-プロパンスルホン酸とその塩がある。好ましいモノマーには、アクリル酸及びメタクリル酸と、例えばアルカリ金属塩又はアンモニウム塩のような、それらのそれぞれの塩形を含む。

本発明に有用な水溶性モノマーはモノマー水溶液の総重量に基づいて10～80重量%の範囲内の量で用いることができる。この量がモノマー水溶液の総重量に基づいて20～60重量%の範囲内であることが好ましい。

任意に、例えば酸モノマーのアルキルエステル（例えばメチルアクリレート又はメチルメタクリレート）のような、他の水溶性不飽和モノマーの少量が存在することもできる。さらに、例えばポリビニルアルコール、澱粉及び水溶性又は水膨潤性セルロースエーテルのような、ある種のグラフトポリマーを用いて、優れた性質を有する生成物を製造することができる。このようなグラフトポリマーは、用いる場合には、 $\alpha$ ,  $\beta$ -エチレン系不飽和モノマーに基づいて約10重量%までの量で用いられる。さらに、例えば金属反応器を用いる場合のように、溶液から微量の金属を除去するために、キレート化剤を含めることが有利である。このようなキレート化剤の1種はVERSENEX V-80（ジエチレントリアミン五酢酸の五ナトリウム塩の水溶液）（ダウ ケミカル カンパニー（Dow Chemical Company）の商標）である。このようなキレート化剤は、用いる場合には

、一般に $\alpha$ ， $\beta$ -エチレン系不飽和モノマーに基づいて100～2000ppmの量で用いられる。

少なくとも約95%のモノマーからポリマーへの転化率レベルを得ることが望ましい。中和されない又は重合前に中和された若しくは部分的に中和された酸モノマーを用いて、重合を実施することができる。水性モノマーを酸モノマー中に存在する酸基の20～95%を中和するために十分な塩基性物質と接触させることによって、中和が便利に実施される。塩基性物質は酸モノマー中に存在する酸基の好ましくは40～85%、最も好ましくは55～75%を中和するため

に十分な量である。モノマー溶液を予備中和する場合には、中和熱がモノマー混合物の早期重合を惹起しないように中和条件を制御することが重要である。この中和は有利には40℃未満の温度において、好ましくは35℃未満の温度において実施される。

モノマーの酸基を中和するために有用である化合物は典型的に、重合プロセスに不利な影響を及ぼさずに酸基を十分に中和する化合物である。このような化合物には、アルカリ金属水酸化物、アルカリ金属炭酸塩及びアルカリ金属炭酸水素塩がある。モノマーを中和するために用いられる物質は好ましくはナトリウム若しくはカリウムの水酸化物、又は炭酸ナトリウム若しくは炭酸カリウムである。望ましい中和度を決定する場合には、吸収すべき水性流体と接触するか又は吸収すべき水性流体中に分散する、得られる吸収性架橋ポリマーのpHが、該ポリマーに予定される用途に適当な範囲内に確実に維持されるように注意しなければならない。或いは、非中和モノマーを用いて重合を実施し、その後に、技術上周知であるように、中和を実施することができる。

便利には、水溶性モノマーと架橋剤との重合に通常のビニル付加重合開始剤を用いる。重合を開始させるためにモノマー溶液中に十分に溶解性であるフリーラジカル重合開始剤が好ましい。例えば過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム及び他のアルカリ金属過硫酸塩のような水溶性過硫酸塩、過酸化水素並びに例えば2，2'-アゾビス(2-アミジノプロパンHCl)のような水溶性アゾ化合物を用いることができる。これらの開始剤の一部、例えば過酸化

水素を例えば亜硫酸塩又はアミンのような還元性物質と組合せて、既知の酸化還元型開始剤を形成することができる。開始剤の総使用量は $\alpha$ ， $\beta$ -エチレン系不飽和モノマー反応物質の総重量に基づいて0.01～1.0重量%、好ましくは0.01～0.5重量%の範囲であることができる。

吸水性樹脂を軽度に架橋して、水不溶性にすることが好ましい。選択した水溶性水溶性モノマーと、分子単位中に少なくとも2個の重合可能な二重結合を有する架橋剤との共重合によって、好ましい架橋構造を得ることができる。架橋剤は水溶性ポリマーを架橋させるために有効な量で存在する。架橋剤の好ましい量は吸収された流体を保留するために好ましい吸収容量度と好ましい強度、すなわち

好ましい荷重下吸収度によって決定される。典型的に、架橋剤は用いる $\alpha$ ， $\beta$ -エチレン系不飽和モノマー100重量部につき0.0005～5重量部の範囲の量で用いられる。より好ましくは、この量は $\alpha$ ， $\beta$ -エチレン系不飽和モノマー100重量部につき0.1～1重量部の範囲である。100部につき約5重量部を越える架橋剤の量を用いる場合には、得られるポリマーは吸収された流体を保留するために高すぎる架橋密度を有し、吸収容量の縮小と強度の上昇とを示す。架橋剤を100部につき約0.0005重量部未満の量で用いる場合には、ポリマーは低すぎる架橋密度を有し、吸収すべき流体と接触すると、粘着性になり、低い初期吸収速度を示す。

架橋剤は典型的に $\alpha$ ， $\beta$ -エチレン系不飽和モノマーの水溶液に溶解性であるが、架橋剤はこのような溶液中に、ネガティブなインプリケーション(negative implications)なしには、分散可能であるに過ぎない。このような分散剤の使用は米国特許第4,833,222号に開示されている。適当な分散剤には、カルボキシメチルセルロース懸濁助剤、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース及びポリビニルアルコールがある。このような分散剤は典型的に、 $\alpha$ ， $\beta$ -エチレン系不飽和モノマー反応物質の総重量に基づいて0.005～0.1重量%の濃度で供給される。

好ましい架橋剤には、トリメチロールプロパントリアクリレート、エトキシシル化トリメチロールプロパントリアクリレート、ブチレングリコールジアクリレー

ト、エチレングリコールジメタクリレート、エチレンビスアクリルアミドとジアリルカーボネート、メチレンビスアクリルアミド、ビス（アクリルアミド）酢酸とその塩、アリルアクリレート、アリルメタクリレート、並びに二官能性モノビニル及びモノアリルエステルとアミドがある。

ある一定の種類の架橋剤は特に好ましい吸収性を生じる。このような好ましい架橋剤には、メチレンビスアクリルアミド、ビス（アクリルアミド）酢酸とその塩、アリルアクリレート、アリルメタクリレート、並びにビニル官能基とアリル官能基の両方を有するエステル又はアミドがある。好ましい架橋剤によって製造したポリマーをポリヒドロキシ化合物によってさらに表面架橋する場合には、吸収性がさらに改良されることが今回発見された。

例えば高エトキシ化トリメチロールプロパントリアクリレートのような、他の架橋剤を、次に表面架橋される水膨潤性ポリマーの製造に用いる場合には、吸収性に同じような利点が生ずることが考えられる。高エトキシ化トリメチロールプロパントリアクリレートは、各鎖の端部におけるヒドロキシ部分が $C_2-C_{10}$ 不飽和カルボン酸又はそのエステルによってエステル化された、エチレンオキシド鎖のヒドロキシル部分につき2～8個のエチレンオキシド単位によってエトキシ化された $C_2-C_{10}$ 多価（polyhydric）炭化水素である。高エトキシ化トリメチロールプロパントリアクリレートの1例は、ヒドロキシ部分につき2～7個のエチレンオキシド単位によってエトキシ化されたトリメチロールプロパンである。

本発明の実施に有用なポリマーを製造するための好ましい実施態様では、部分中和形の $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン系不飽和モノマーと、架橋剤と、開始剤と、必要な場合のグラフトポリマー支持体（substrate）との水溶液を製造する。開始剤を含む混合物の温度を高めることによって、又は上述したような酸化還元型開始剤を用いることによって混合物の重合を開始することができる。一般に、重合が開始する温度は $20^{\circ}\text{C}$ ～ $45^{\circ}\text{C}$ の範囲である。重合が実施される温度は、用いるモノマーの種類と用いる特定の開始剤系とに高度に依存する。重合の最高温度は好ましくは $50^{\circ}\text{C}$ ～ $100^{\circ}\text{C}$ 、もっとも好ましくは $60^{\circ}\text{C}$ ～ $100^{\circ}\text{C}$ の範囲である。



重合温度を制御する方法は、重合中に発生する熱を除去するために十分な冷却が存在する限り、決定的ではない。

得られるヒドロゲルは典型的に20～35重量%の吸水性ポリマーと、65～80%の水とを含む。ヒドロゲルを典型的に最初に機械的に分粒して、乾燥前に縮小したサイズを有する分粒済み(sized)ヒドロゲル粒子を形成する。このような分粒済みヒドロゲル粒子は約2 cm未満の平均直径を有する。

この分粒済みヒドロゲル粒子を技術上周知の手段を用いて乾燥させる。このような乾燥手段には、流動床乾燥器、回転乾燥器、強制通風炉、空気循環バンド乾燥器(through circulation band dryer)等がある。場合によっては、2段階以上で乾燥が生ずる。2段階乾燥では、分粒済みヒドロゲル粒子を第1段階において部分的に乾燥させる、例えば、分粒ヒドロゲル粒子を10%未満の水分レベルに、

好ましくは5%水分レベルに乾燥させる。初期乾燥中に、ヒドロゲル粒子は融合して、シートを形成する傾向がある。二段階乾燥器では、この部分乾燥ヒドロゲルシートを破壊して、非常に大ざっぱに約10 cm x 10 cm x 2 cmのサイズである小片を形成する。次に、第2段階においてこのような小片をさらに完全に乾燥させ、例えば約5%未満の水分レベルに乾燥させる。乾燥の終了後に、小片をさらに完全に分粒して、約0.8 mm未満の平均直径を有する粒子を形成する。

ポリマー粒子を適当な表面架橋剤によって表面架橋させる。このような表面架橋剤には、ポリヒドロキシル化合物、ポリグリシジルエーテル化合物、多官能性アジリジン化合物、多官能性アミン化合物、及び多官能性イソシアネート化合物があり、ポリヒドロキシ化合物が特に好ましい。

表面架橋剤として用いられるポリヒドロキシ化合物は、ヒドロゲルの吸水性樹脂のカルボキシ基と容易に反応することができる、少なくとも2個のヒドロキシ基を含む化合物である。適当なポリヒドロキシ化合物は加熱の温度において気化も分解もしない。好ましくは、本発明に用いられるポリヒドロキシ化合物はグリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレング



リコール、グリセロール、ポリグリセロール、ポリエトキシ化グリセロール、プロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ポリエチレンオキシド、プロパンジオール、ブタンジオール、ヒドロキシ末端オキシエチレン-オキシプロピレンブロックコポリマー、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトール、マンニトール、糖、糖誘導体、ポリオキシエチレンソルビトール誘導体、ポリオキシエチレンラノリン誘導体、ポリエトキシ化ソルビトールラノリン誘導体等から成る群から選択される。より好ましいポリヒドロキシ化合物は、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、グリセロール、ポリエトキシ化グリセロール、ポリエチレンオキシド、プロピレングリコール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトール及びポリエチレングリコールを含む。特に好ましいポリヒドロキシ化合物はグリセロールである。

ポリグリシジルエーテル化合物の特定の例はエチレングリコールジグリシジルエーテル及びグリセリンジグリシジルエーテルである。

多官能性アジリジン化合物の特定の例は、商品名ケミタイト (Chemitite) PZ-33で販売される2, 2-ビスヒドロキシメチルブタノール-トリス[3-(1-アジリジニル)プロピオネート]；商品名ケミタイトHZ-22で販売される1, 6-ヘキサメチレンジエチレン尿素；及び商品名ケミタイトDZ-22で販売されるジフェニルメタンビス-4, 4'-N, N'-ジエチレン尿素であり、これらの全ては日本触媒化学工業社によって製造されている。

多官能性アミンの特定の例はエチレンジアミン、トリエチレンテトラアミン、テトラエチレンペンタアミン、ペンタエチレンヘキサアミン及びポリエチレンアミンである。

表面架橋剤は、ポリマーの表面を架橋させるために有効な量で存在する。このような量は最終ポリマーの望ましい容量とAULとによって決定される。理想的には、このような量は、樹脂の容量を有意に減少させずに、増加した荷重下吸収度(AUL)によって実証されるように、ポリマーのゲル強度を有意に改良すべきである。典型的に、表面架橋剤は本質的に乾燥した吸収性樹脂生成物の0.0

0.002～1.0重量部の範囲内の量で用いられる。より好ましくは、この量は乾燥吸収性樹脂生成物1重量部につき0.0002～0.005重量部、すなわち、乾燥吸収性樹脂生成物の重量に基づいて200～5000ppmの範囲である。表面架橋剤は乾燥ポリマーの重量に基づいて、好ましくは少なくとも300ppm、より好ましくは少なくとも500ppm、さらに好ましくは少なくとも1000ppm、最も好ましくは少なくとも3000ppmの量で供給される。

表面架橋剤は製造プロセスの任意の段階において塗布することができる。例えば、表面架橋剤を反応器を出る湿ったヒドロゲルに；部分乾燥したヒドロゲル、例えば二段階乾燥器の第1段階を通過したゲルに；より完全に乾燥したヒドロゲル、例えば二段階乾燥器の第2段階を通過したゲルに；約5重量%未満の水分含量を有するポリマー粉末に；又は中間の任意の時点において塗布することができる。

表面架橋剤の塗布を実施する時点に関係なく、表面架橋剤をニート(neat)で又は水及び／又は有機溶剤と共に塗布することができる。好ましくは、表面架橋剤を含む組成物は0～99重量%の水、0～50%の有機溶剤を含む。より好ま

しくは、この組成物は0～50%の水を含み、有機溶剤を含まない。最も好ましくは、この組成物は水も有機溶剤も含まない、すなわち表面架橋剤をニートで塗布する。

さらに、表面架橋剤を含む組成物はポリマー粒子上の表面架橋剤の均一な分配を促進し、被覆ポリマー粒子の加工可能性を改良し、湿った空気若しくは水への暴露時の乾燥粉末の凝集傾向を軽減し、及び／又は吸水性樹脂の微細なダストを結合させるために界面活性剤を含むことができる。

このような界面活性剤の使用は米国特許出願第866,628号に扱われており、この出願の関連部分は本明細書に援用される。適当な界面活性剤は、水中に分散可能であり、3～10の範囲内のHLB値を有する非イオン界面活性剤である。好ましい界面活性剤はソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、グリセロール若しくはポリグリセロール脂肪酸エステル

、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンアシルエステル及びスクロース脂肪酸エステル又は改質(modified)表面活性ポリエステルから成る群から選択される界面活性剤である。

このような界面活性剤は好ましくは吸水性樹脂100重量部につき0.01～2重量部、より好ましくは吸水性樹脂100重量部につき0.075～0.5重量部の量で用いられる。

界面活性剤がカルボキシル部分と反応することができる2個以上のヒドロキシル部分を有する場合には、この界面活性剤はポリヒドロキシ化合物(例えば、表面架橋剤)及び界面活性剤の両方として使用可能である。換言すると、表面架橋剤として役立つ、ある種のポリヒドロキシ化合物は界面活性剤としても役立つ。このようなポリヒドロキシ化合物の1例はポリエトキシシラ化ソルビトールラノリン誘導体である。

ヒドロゲル／粉末と表面架橋剤とを、粒子が表面架橋剤によって被覆されるが、この表面架橋剤が吸水性樹脂粒子の内部構造中に有意に拡散しないような条件下で接触させるべきである。このような接触は、吸水性樹脂粒子の表面への表面架橋剤の均一な分配が生ずるような、何らかの形式の機械的分配によって実施され

る。ヒドロゲル粒子上への表面架橋剤の均一な分配のためには、特に該ヒドロゲル粒子が高温である場合には、磨砕、その後の中等度の攪拌、振とう、又は短い距離の運搬さえもが充分である。例えば、二段階乾燥器の第1段階を出る部分乾燥した分粒済みヒドロゲル粒子にニートの表面架橋剤を塗布することができ、この場合には乾燥の終了後の熱処理の前に行われる機械的分粒操作(sizing operation)中に表面架橋剤が粒子の表面に分配される。

接触の温度は、表面架橋剤が吸水性樹脂ポリマーのカルボキシル部分と有意に反応しない任意の温度であることができる。このような温度は典型的に少なくとも20℃から150℃までである。高温すなわち周囲温度を越える温度がヒドロゲル粒子の被覆速度を改良することを注目すべきである。

ヒドロゲルへの表面架橋剤の塗布後に、ヒドロゲルを約5重量%未満の水分レベルに乾燥させる。好ましくは、ヒドロゲルを1～5重量%の水分レベルに乾燥させる。乾燥前に、例えば反応器から直接に、ヒドロゲルに表面架橋剤を塗布する場合には、反応器の下流の箇所において、例えば二段階乾燥器の第1段階を通過した後に表面架橋剤を塗布する場合よりも乾燥が多く時間を要することは明らかである。

乾燥が行われる温度は水と任意の有機溶剤とが妥当な時間内に除去されるほど高く、しかも表面架橋剤が吸水性樹脂のカルボキシル部分と反応するほどには高くない温度である。好ましくは、乾燥中の吸水性樹脂粒子の温度は約170℃以下である。より好ましくは、乾燥中の温度は100～170℃、最も好ましくは150～170℃である。

乾燥時間は、水と任意の溶剤との実質的に全てを妥当な時間内に除去するために充分であるべきであり、用いる乾燥系に依存する。乾燥は典型的にヒドロゲルの水分レベルを1～5重量%レベルに減ずる。

被覆ヒドロゲルに好ましくは機械的な粒子縮小手段、例えばチョッピング、切断及び／又は磨砕を実施する。このような機械的な粒子縮小手段は吸水性樹脂粒子の粒度を最終末端用途に適した粒度に縮小するために役立つ。このような機械的な粒子縮小はさらに好ましくは、機械的に縮小した粒子上へ表面架橋剤を分配するために役立つ。被覆を最終の分粒前に実施し、熱処理を最終の分粒後に実施するのはこの理由からである。

好ましい形式では、被覆吸水性樹脂粒子を最初にチョッピングによって、次に磨砕によって分粒する。好ましい実施態様では、得られる粒度は2mm未満であり、さらに好ましくは0.8mm未満である。好ましくは、得られる粒子は少なくとも0.04mmのサイズ、より好ましくは少なくとも0.07mmのサイズ、最も好ましくは0.1mmを超えるサイズである。

表面架橋剤を粉末に、例えば約5重量%未満の水分含量を有する分粒済み生成物に塗布する場合には、表面架橋剤をリボンミキサー、スクリュミキサー(screw mixer)、流動床ミキサー、V形回転ミキサー等によって混合しながら塗布

する。次に、混合した乾燥粉末を上記方法で熱処理する。表面架橋剤の塗布、混合及び熱処理を同時に、例えば流動床ミキサーにおいて実施することが有利である。

乾燥及び粒度縮小の後に、粒子の表面で又は粒子の表面近くで吸水性樹脂を架橋させるためにポリヒドロキシ化合物が吸水性樹脂のカルボキシル部分と反応するような条件に吸水性樹脂粒子をさらす。特に、乾燥した被覆吸水性樹脂粒子を弾性率(modulus)及び／又は荷重下吸収度を高めるために十分な時間加熱する。このような熱処理は好ましくは少なくとも約170℃、より好ましくは少なくとも180℃、最も好ましくは少なくとも約190℃の温度において実施する。このような熱処理は好ましくは約250℃未満、より好ましくは約230℃未満、最も好ましくは約210℃未満の温度において実施する。

熱処理の時間は、吸収性樹脂の表面に又は表面近くに存在する表面架橋剤がカルボキシル部分と反応するために充分であるべきである。必要な熱処理の正確な時間は選択する装置によって影響され、生成物の性質の検査によって経験的に決定することができる。この時間は好ましくは少なくとも約3分間、より好ましくは少なくとも約5分間である。この時間が長すぎる場合には、プロセスは不経済になり、吸収性樹脂が損傷する危険性が生ずる。加熱の最大時間は好ましくは約150分間以下、より好ましくは60分間以下である。

熱処理方法は決定的ではない。例えば、強制通風炉、流動床ヒーター、加熱されたスクリーコンベヤー等を上首尾に用いることができる。必要な場合には、取り扱いを容易にするために加熱した被覆粒子を再加湿することができる。

本発明を主として、ゲル重合方法によって製造されるポリマーに関して説明したが、本発明が懸濁重合方法によって製造されるポリマーにも適用されることを認識すべきである。例えば、懸濁助剤の存在下の脂環式及び／又は脂肪族炭化水素溶剤中に水溶性フリーラジカル開始剤と上記第1架橋剤の1種とを含むアクリル酸／アクリレートの水溶液を分散させ、この混合物に懸濁重合を実施することによって、吸収性樹脂を得ることができる。得られるポリマービーズを乾燥させて、残留溶剤を除去する。次に、乾燥したビーズに表面架橋剤を例えばリボンミ

キサー、スクリーミキサー、回転ディスクミキサー、流動床ミキサー、V形回転ミキサー等のような混合によって塗布する。混合した乾燥ビーズを次に上述した方法で熱処理する。表面架橋剤の塗布、混合及び熱処理を同時に、例えば流動床ミキサーにおいて実施することが有利である。

下記実施例は限定ではなく例示のために記載する。他に記載しない限り、60分間0.3 psi AULはヨーロッパ特許出願第339,461-A1号に述べられているように測定し；60分間0.6 psi AULは、0.3 psiではなく0.6 psi圧力を加え、試験時間が60分間ではなく90分間である以外は、0.3 psi AULの測定に関して述べられた方法で測定し；遠心容量は、3～5分間ではなく30分間の吸収時間を用いた以外は、米国特許第4,286,082号に述べられているように測定し；フィッシュアイ形成は米国特許第4,666,983号に述べられているように測定し；抽出可能物と弾性率とは米国再発行特許第32,649号に述べられているように測定した、各引用参考文献の関連部分は本明細書に援用される。さらに、渦時間(vortex time)は、100 mlビーカー中に含まれる0.9%生理食塩溶液(saline solution)50 gにマグネチックミキサー上で約1/2～1インチの渦によって攪拌されているときに、ポリマー2 gを加えた場合の渦が消失するための時間として測定した。粉状吸水性樹脂が生理食塩溶液中に完全には分散しなかった場合には、渦速度(vortex rate)試験においてゲルブロッキング(gel blocking)が認められた。ポリマーの一部を135℃において約60時間乾燥させ、乾燥の前後の重量を用いて、サンプルの水分%を算出することによって、水分%を測定した。

#### 実施例 1

ビーカーに、アクリル酸300 gと、VERSENX V-80キレート化剤(ダウ ケミカル カンパニーから入手可能)0.75 gと、炭酸ナトリウム144 gと、最終反応器固形分を32%にするために十分な水とを加えた。これに、ポリビニルアルコールの10%水溶液145 gを加えて、入念に混合した。次に、アリルメタクリレート0.63 gを加えた。得られた混合物を反応器に移し、この反応器を窒素でパージして空気を除去した。この反応器に、過硫酸ナト



リウムの10%水溶液4.8 mlと、過酸化水素の30%水溶液0.63 mlとを加えた。反応器の内容物を1～2分間混合した。次に、ナトリウムエリトルベート(sodium erythorbate)の10%水溶液0.6 mlを加えた。重合は約4時間で完成まで進行した。

ゲルを標準の商業的強制通風炉で乾燥させた。乾燥した樹脂素材の粒子の大部分は長さと幅において0.5 cmより大きかった。乾燥時に、樹脂素材の一部を磨砕して、100メッシュシースを通過するようにふるい分けし、比較例1-Aとして貯蔵した。比較例1-Aの物質の一部を210℃において35分間熱処理して、比較例1-Bを生成した。乾燥樹脂素材の数部を計量して、各部に乾燥固形分に基づいて指定量のグリセリンになるほど十分なグリセリンを配量することによって、残部の未磨砕未ふるい分け物質を処理した。各部のサンプルを磨砕し、100メッシュシースを通過するようにふるい分けし、210℃において35分間熱処理して、実施例1-Aと1-Bとを生成した。

実施例1-A、1-B及び比較例1-A、1-Bの結果を表1に記載する。

#### 実施例2

ビーカーに、アクリル酸300 gと、VERSENX V-80キレート化剤(ダウ ケミカル カンパニーから入手可能)0.75 gと、炭酸ナトリウム144 gと、最終反応器固形分を32%にするために十分な水とを加えた。これに、ポリビニルアルコールの10%水溶液145 gを加えて、入念に混合した。次に、トリメチロールプロパントリアクリレート0.63 gを加えた。得られた混合物を反応器に移し、この反応器を窒素でパージして空気を除去した。この反応器に、過硫酸ナトリウムの10%水溶液4.8 mlと、過酸化水素の30%水溶液0.63 mlとを加えた。反応器の内容物を1～2分間混合した。次に、ナトリウムエリトルベートの10%水溶液0.6 mlを加えた。重合は約4時間で完成まで進行した。

ゲルを標準の商業的強制通風炉で乾燥させた。乾燥した樹脂素材の粒子の大部分は長さと幅において0.5 cmより大きかった。乾燥時に、樹脂素材の一部を、100メッシュシースを通過するようにふるい分けし、比較例2-Aとして貯



蔵した。比較例2-Aの物質の一部を210℃において35分間熱処理して、比較例2-Bを生成した。乾燥樹脂素材の数部を計量して、各部に乾燥固形分に基づいて指定量のグリセリンになるほど十分なグリセリンを配量することによって、残部の未磨砕未ふるい分け物質を処理した。各部のサンプルを磨砕し、100メッシュシーブを通過するようにふるい分けし、210℃において35分間熱処理して、実施例2Aと2Bとを生成した。

実施例2A、2B及び比較例2-A、2-Bの結果を表1に記載する。

表1

| サンプル   | グリセリン<br>濃度<br>(ppm) | フィッシュアイ | 渦時間<br>(秒) | ゲルブロック | 30秒容量<br>(g/g) | 60分容量<br>(g/g) | 10秒容量<br>(g/g) |
|--------|----------------------|---------|------------|--------|----------------|----------------|----------------|
| 比較例1-A | 0                    | 有       | >200       | 有      | 6.3            | 9.9            | 21.4           |
| 比較例1-B | 0                    | 無       | 30         | 有      |                |                |                |
| 1A     | 300                  | 無       | 29         | 有      | 30.1           | 35.1           | 42.2           |
| 1B     | 3000                 | 無       | 10         | 無      | 29.7           | 37.3           | 44.7           |
| 比較例2-A | 0                    | 有       | >200       | 有      | 6.9            | 8.1            | 29.6           |
| 比較例2-B | 0                    | 無       | 140        | 有      |                |                |                |
| 2A     | 300                  | 無       | 17         | 無      | 28.4           | 35.0           | 42.9           |
| 2B     | 3000                 | 無       | 11         | 無      | 29.9           | 37.3           | 42.8           |

実施例1と2は、磨砕前の乾燥した又は部分乾燥した吸収性樹脂ポリマー素材に表面架橋剤を加えることによって吸収速度の改良及びフィッシュアイ形成とゲルブロッキングとの減少を得ることができることを実証する。表面架橋剤は乾燥固形分に基づいて少なくとも300～3000ppmの範囲内で塗布することができる。

### 実施例3

反応器に、アクリル酸48ポンドと、アリルメタクリレート53.4gと、VINOL 523ポリ（ビニルアルコール）溶液（エアープロダクツ社（Air Products Corp.）から入手可能）の8%水溶液26.5ポンドと、炭酸ナトリウム22ポンドと、水98ポンドと、VERSENE X V-80キレート化剤29gとを加えて、混合した。この混合物に、水溶液中の過硫酸ナトリウム37gと過酸化水素の30%水溶液50.8gとを加えて、混合した。次に、ナトリウムエリトルベート3.3gを水溶液として加えた。反応器に次に窒素をスパージした（sparged）。重合が開始し、約2時間で本質的に完成した。

得られたゲルを乾燥とグリセリン塗布とのために5部に分割した。ポリマーの最終乾燥重量に基づいて約500ppmのグリセリンを供給するために、サンプルの指定水分%から推断した乾燥段階において、グリセリンをゲルに滴加した。グリセリンをポリマー樹脂素材に加えたときに、樹脂素材のサンプルを採取した。グリセリンの添加後に、サンプルを5%の水分レベルにまで乾燥させ、磨砕し、ふるい分けした。20～140メッシュのふるい分けカット（screen cut）を容量、AUL及び抽出可能物の測定用に採取した。140メッシュ未満の微粉カットをフィッシュアイと渦時間との測定用に採取した。サンプルを商業的強制通風炉において200℃で40分間熱処理して、実施例3A、3B、3C、3D及び3Eを得た。比較例3-Aは実施例3Aの非被覆非熱処理サンプルを表す。比較例3-Bは、熱処理した比較例3-Aの非被覆サンプルを表す。

実施例3A、3B、3C、3D、3E及び比較例3-Aと3-Bの結果を表2に記載する。

#### 実施例4

反応器に、アクリル酸49ポンドと、トリメチロールプロパントリアクリレート37.7gと、水中の炭酸ナトリウム22.5ポンドの溶液とを、水の総量が115ポンドに等しくなるように十分な水を追加して、加えて、混合した。この混合物に、VERSENE X V-80キレート化剤15gと、ポリビニルアルコールの5%水溶液103gとを加えて、混合した。この混合物に、水溶液としての過硫酸ナトリウム38.5gと過酸化水素の30%水溶液40gとを加えて

、混合した。次に、ナトリウムエリトルベート3.4gを水溶液として加えた。反応器に次に窒素をスパージした。重合が開始し、約2時間で本質的に完成した。

得られたゲルを乾燥とグリセリン塗布とのために5部に分割した。ポリマーの最終乾燥重量に基づいて約500ppmのグリセリンを供給するために、サンプルの指定水分%から推断した乾燥段階において、グリセリンをゲルに滴加した。グリセリンをポリマー樹脂素材に加えたときに、樹脂素材のサンプルを採取した。グリセリンの添加後に、サンプルを5%の水分レベルにまで乾燥させ、磨砕し、ふるい分けした。20～140メッシュのふるい分けカットを容量、AUL及び抽出可能物の測定に用いるために採取した。140メッシュ未満の微粉カットをフィッシュアイと渦時間との測定に用いるために採取した。サンプルを商業的強制通風炉において200℃で40分間熱処理して、実施例4A、4B、4C、4D及び4Eを得た。比較例4-Aは実施例4Aの非被覆非熱処理サンプルを表す。比較例4-Bは、熱処理した比較例4-Aの非被覆サンプルを表す。

実施例4A、4B、4C、4D、4E及び比較例4-Aと4-Bの結果を表2に記載する。

表2

| サンプル   | 水分%   | フィッシュアイ | 渦時間<br>(秒) | 容量   | 0.3psi<br>AUL | 0.6psi<br>AUL | 抽出可能物<br>% |
|--------|-------|---------|------------|------|---------------|---------------|------------|
| 比較例3-A | 5     | 有       | >150       | 34.0 | 15.5          | 9.6           |            |
| 比較例3-B | 5     |         |            | 35.3 | 29.2          | 14.3          | 7.66       |
| 3A     | 5     | 無       | 13         | 34.4 | 29.9          | 18.0          | 7.96       |
| 3B     | 11.4  | 無       | 17         | 35.0 | 29.2          | 16.5          | 7.62       |
| 3C     | 59.5  | 無       | 17.5       | 34.6 | 29.8          | 18.1          | 7.64       |
| 3D     | 63    | 無       | 20         | 33.5 | 29.5          | 17.6          | 7.59       |
| 3E     | 202.5 | 無       | 17.5       | 34.1 | 30.0          | 18.3          | 7.64       |
| 比較例4-A | 6.92  | 有       | >150       | 44.3 | 7.9           | 8.4           | 17.59      |
| 比較例4-B | 6.92  |         |            | 32.9 | 23.0          | 11.6          | 12.10      |
| 4A     | 6.92  | 無       | 15         | 30.9 | 25.1          | 16.9          | 12.39      |
| 4B     | 13.38 | 無       | 25         | 32.2 | 22.9          | 12.0          | 12.84      |
| 4C     | 37.4  | 無       | 24         | 31.3 | 24.0          | 13.4          | 12.08      |
| 4D     | 80.4  | 無       | 29         | 31.8 | 24.2          | 12.9          | 11.38      |
| 4E     | 208   | 無       | 27         | 33.4 | 22.5          | 10.9          | 11.91      |

実施例3と4は、好ましい第1架橋剤の使用が吸収性と抽出可能物とのバランスを改良する、例えば、低レベルの抽出可能ポリマーを維持しながら、容量に対する0.6psi AULの比が増加することを実証する。実施例3と4は、使用する第1架橋剤に関係なく、ゲルが30～95%のポリマーを含む場合のように、種々な水分レベルのゲルに、性質のこのバランスを犠牲にすることなく、表面架橋剤を塗布することができることを実証する。したがって、乾燥前のヒドロゲルに、ポリマー性能を犠牲にすることなく、表面架橋剤を直接加えることができる。

実施例 5

ビーカーに、アクリル酸 300 g と、VERSENX V-80 キレート化剤 0.75 g と、炭酸ナトリウム 144 g と、最終反応器固形分を 32% にするために十分な水とを加えて、混合した。次に、ポリ(ビニルアルコール)の 10% 水溶液 145 g を加えて、入念に混合した。次に、アリルメタクリレート 0.9 g を加え、混合物を反応器に加え、この反応器を窒素でパージした。この反応器に、過硫酸ナトリウムの 10% 水溶液 4.8 ml と、過酸化水素の 30% 水溶液 0.63 ml とを加えて、1~2 分間混合した。次に、ナトリウムエリトルベートの 10% 水溶液 0.6 ml を加えた。重合が開始し、約 4 時間で完成した。

得られたゲルを 4 部に分割して、標準の商業的強制通風炉で乾燥させた。乾燥時に、樹脂素材の一部を磨砕し、比較例 5-1 として貯蔵した。物質の他の部分は、数部を計量して、各部に指定量のグリセリンを配量することによって、処理した。被覆部分を食品ブレンダーに入れ、磨砕し、20~100 メッシュカットにふるい分けした。分粒して、被覆した部分をジャーに入れ、ローラーミキサーにおいてさらに 15~30 分間タンブルした (tumbled)。次に、サンプルを 200℃ の強制通風炉に 40 分間入れて、グリセリンを吸収性樹脂上のカルボキシル基と反応させた。分粒済み部分の 1 つはグリセリンで被覆せず、上述したように熱処理して、比較例 5-2 を得た。最終生成物 (実施例 5A、5B 及び 5C) と比較例の生成物とを分析した。

実施例 5A、5B、5C 及び比較例 5-1 と 5-2 の結果を表 3 に記載する。

表3

| ポリマー<br>サンプル | グリセリン<br>(ppm) | 0.3psi<br>AUL<br>(g/g) | 0.6psi<br>AUL<br>(g/g) | 膨潤容量<br>(g/g) | <u>AUL(0.6)</u><br>膨潤容量 |
|--------------|----------------|------------------------|------------------------|---------------|-------------------------|
| 比較例5-1       | 0.0            | 10.0                   | 9.1                    | 36.4          | 0.25                    |
| 比較例5-2       | 0.0            | 25.3                   | 12.4                   | 35.5          | 0.349                   |
| 5A           | 286            | 26.2                   | 16.3                   | 34.0          | 0.479                   |
| 5B           | 648            | 28.0                   | 19.8                   | 33.4          | 0.593                   |
| 5C           | 1031           | 28.6                   | 19.7                   | 32.8          | 0.600                   |

比較例5-1と5-2との相違は、これらの条件下で製造した吸収性ポリマーが加熱に対してどのように反応するかを典型的に表す。実施例5Aから5Cまでの結果を比較することによって、表面処理の効果が見い出される。遠心容量 (centrifuged capacity) の若干の減少が観察された。しかし、0.3psi AULの若干の増加と0.6psi AULの実質的な増加とが同様に生じた。本発明の結果としての改良は表3の一番右の欄におけるAUL／膨潤容量の改良に見ることができる。

#### 実施例6

グリセリンの代わりに指定コーティング物質 (coating material) を用いた以外は、実施例5に述べた方法と同じ方法で重合を実施した。表4はコーティング物質 (表面架橋剤)、コーティング物質の使用量及び熱処理後の生成物の性質を示す。



実施例 6 A、6 B、6 C、6 D 及び 6 E は本発明の実施例である。比較例が熱処理されなかった非被覆サンプルを表すこと以外は、比較例 6 - A 1、6 - A 2、6 - A 3、6 - A 4 及び 6 - A 5 は実施例 6 A、6 B、6 C、6 D 及び 6 E に相当する。比較例が実施例 6 A、6 B、6 C、6 D 及び 6 E のサンプルの熱処理方法で熱処理された非被覆サンプルを表すこと以外は、比較例 6 - B 1、6 - B 2、6 - B 3、6 - B 4 及び 6 - B 5 は実施例 6 A、6 B、6 C、6 D 及び 6 E に相当する。最終生成物（実施例 6 A、6 B、6 C、6 D 及び 6 E）と比較例の生成物とを分析した。

実施例 6 A、6 B、6 C、6 D、6 E、比較例 6 - A 1、6 - A 2、6 - A 3、6 - A 4、6 - A 5、及び比較例 6 - B 1、6 - B 2、6 - B 3、6 - B 4 及び 6 - B 5 の結果を表 4 に記載する。

表 4

| サンプル    | 表面架橋剤                            | 表面架橋剤<br>量<br>(ppm) | 0.3psi<br>AUL<br>(g/g) | 0.3psi<br>AUL<br>(g/g) | 膨潤容量<br>(g/g) | 弾性率<br>(dynes/cm <sup>2</sup> ) | 0.6psi AUL<br>容量 |
|---------|----------------------------------|---------------------|------------------------|------------------------|---------------|---------------------------------|------------------|
| 比較例6-A1 | ポリエチレン<br>オキッド<br>(平均分子量=200)    | 0.0                 | 13.6                   | 9.0                    | 33.1          | 22100                           | 0.27             |
| 比較例6-A2 |                                  | 0.0                 | 29.5                   | 19.0                   | 32.9          | 38300                           | 0.57             |
| 6A      |                                  | 997                 | 29.7                   | 23.5                   | 32.2          | 38700                           | 0.72             |
| 比較例6-B1 | ポリエトキシ化<br>グリセロール<br>(平均分子量=212) | 0.0                 | 9.9                    | 8.5                    | 35.4          | 22000                           | 0.24             |
| 比較例6-B2 |                                  | 0.0                 | 26.2                   | 12.2                   | 34.8          | 31500                           | 0.35             |
| 6B      |                                  | 995                 | 27.5                   | 18.5                   | 33.3          | 34200                           | 0.55             |
| 比較例6-C1 | フロビレン<br>グリコール                   | 0.0                 | 12.0                   | 8.9                    | 35.3          | 20200                           | 0.25             |
| 比較例6-C2 |                                  | 0.0                 | 23.8                   | 12.1                   | 34.5          | 28200                           | 0.35             |
| 6C      |                                  | 1035                | 29.4                   | 17.4                   | 33.1          | 33800                           | 0.52             |
| 比較例6-D1 | ポリエチレン<br>グリコール<br>(平均分子量=600)   | 0.0                 | 10.5                   | 8.7                    | 34.9          | 21300                           | 0.25             |
| 比較例6-D2 |                                  | 0.0                 | 26.6                   | 13.5                   | 33.9          | 34500                           | 0.40             |
| 6D      |                                  | 1991                | 26.7                   | 16.4                   | 33.8          | 34600                           | 0.49             |
| 比較例6-E1 | リルピトール<br>(50%水溶液)               | 0.0                 | 16.9                   | 9.1                    | 32.9          |                                 | 0.28             |
| 比較例6-E2 |                                  | 0.0                 | 29.6                   | 14.6                   | 33.6          |                                 | 0.43             |
| 6E      |                                  | 501                 | 29.8                   | 18.5                   | 33.5          |                                 | 0.55             |

表 4 に記載したデータは多官能性アルコールを含む物質が本発明の方法において十分に機能すると期待されることを説明する。

#### 実施例 7 と 8

ビーカーに、アクリル酸 300 g と、VERSENX V-80 キレート化剤 0.75 g と、炭酸ナトリウム 144 g と、最終反応器固形分を 32% にするために十分な水とを加えて、混合した。この反応器に、望ましい架橋剤を加えた。実施例 7 の場合には、メチレンビスアクリルアミド架橋剤 0.95 g を加え、

混合物を反応器に加え、この反応器を窒素でパージした。実施例8の場合には、アリルメタクリレート架橋剤0.95gを加え、混合物を反応器に加え、この反応器を窒素でパージした。

この反応器に、過硫酸ナトリウムの10%水溶液4.8mlと、過酸化水素の30%水溶液0.63mlとを加えて、1～2分間混合した。次に、ナトリウムエリトルベートの10%水溶液0.6gを加えた。重合が開始し、約4時間で完成した。

得られたゲルをそれぞれ2部に分割して、標準の商業的強制通風炉で乾燥させた。乾燥時に、各物質の一部を磨砕し、比較例7-1、7-2、8-1及び8-2として貯蔵した。物質の他の部分は、数部を計量して、各部に指定量の表面架橋剤を配量することによって、処理した。被覆部分を食品ブレンダーに入れ、磨砕し、20～100メッシュカットにふるい分けした。分粒した生成物を指定量のコーティング物質で被覆して、ジャーに入れ、ローラーミキサーにおいてさらに15～30分間タンブルした。次に、サンプルを200℃の強制通風炉に40分間入れて、コーティング物質のヒドロキシル基を吸収性樹脂のカルボキシル基と反応させた。最終生成物（実施例7A、7B、7C、7D、8A、8B、8C及び8D）と比較例（7-1、7-2、8-1及び8-2）の生成物とを分析した。

実施例7A、7B、7C、7D、8A、8B、8C及び8Dの結果と、比較例7-1、7-2、8-1及び8-2の結果とを表5に記載する。

表5

| サンプル   | 表面架橋剤                             | 表面架橋剤<br>量<br>(ppm) | AUL g/g<br>0.3psi | AUL g/g<br>0.6psi | 膨潤容量<br>g/g |
|--------|-----------------------------------|---------------------|-------------------|-------------------|-------------|
| 比較例7-1 |                                   | 0                   | 27.9              | 16.5              | 27.4        |
| 7A     | グリセリン                             | 533                 | 30.0              | 26.7              | 29.6        |
| 比較例7-2 |                                   | 0                   | 27.9              | 17.7              | 26.7        |
| 7B     | ポリエチレンオキッド<br>(平均分子量=200)         | 587                 | 31.0              | 25.3              | 30.0        |
| 7C     | ジエチレングリコール                        | 519                 | 30.9              | 25.6              | 30.2        |
| 7D     | ポリエトキシル化<br>グリセロール<br>(平均分子量=212) | 542                 | 31.2              | 25.9              | 30.1        |
| 比較例8-1 |                                   | 0                   | 27.0              | 14.4              | 27.5        |
| 8A     | グリセリン                             | 505                 | 30.3              | 26.3              | 29.1        |
| 比較例8-2 |                                   | 0                   | 26.8              | 18.9              | 26.3        |
| 8B     | ポリエチレンオキッド<br>(平均分子量=200)         | 536                 | 29.9              | 24.0              | 28.9        |
| 8C     | ジエチレングリコール                        | 520                 | 29.5              | 23.8              | 28.9        |
| 8D     | ポリエトキシル化<br>グリセロール<br>(平均分子量=212) | 522                 | 29.5              | 24.2              | 28.8        |

表5に記載したデータは、ポリ（ビニルアルコール）を含まず、アリルメタクリレート及び／又はメチレンビスアクリルアミド型架橋剤を用いる、本発明のポリマーが非常に望ましい吸収性を有するポリマーを生成することを説明する。

#### 実施例9

コーティング物質が実施例6に示したような、グリセリンと水との混合物であること以外は、実施例5に述べた方法と同じ方法によって重合を実施して、吸収性樹脂9A、9B及び9Cを生成した。比較例9-1は熱処理した非被覆サンプルである。

実施例9A、9B、9C及び比較例9-1の結果を表6に記載する。

表6

| サンプル   | コーティング組成物 | グリセリン量<br>(ppm) | AUL g/g<br>0.3psi | AUL g/g<br>0.6psi | 膨潤容量<br>g/g |
|--------|-----------|-----------------|-------------------|-------------------|-------------|
| 比較例9-1 |           | 0.0             | 23.9              | 12.2              | 36.8        |
| 9A     | 80%グリセリン  | 514             | 26.6              | 16.9              | 34.2        |
| 9B     | 65%グリセリン  | 501             | 27.2              | 19.2              | 34.0        |
| 9C     | 50%グリセリン  | 500             | 27.2              | 16.7              | 34.8        |

表6に記載のデータは、コーティング物質の溶剤としての水の存在がここに指定したレベルにおいて必ずしも有益ではないが、吸収性樹脂の表面上へのコーティング化学物質の塗布を妨げないことを説明する。水の存在に拘わらず、本発明の膨潤容量とAULとの改良された組合せが観察される。

実施例 1 0

ビーカーに、アクリル酸310gと、VERSENEX V-80キレート化剤0.75gと、炭酸ナトリウム144gと、最終反応器固形分を32%にするために十分な水とを加えて、混合した。次に、アリルメタクリレート0.10gを加え、混合物を反応器に加え、この反応器を窒素でパージした。この反応器に、過硫酸ナトリウムの10%水溶液4.8mlと、過酸化水素の30%水溶液0

．63 ml とを加えて、1～2 分間混合した。次に、ナトリウムエリトルベートの10%水溶液0.6 ml を加えた。重合が開始し、約4 時間で完成した。

得られたゲルを標準の商業的強制通風炉で乾燥させた。乾燥時に、各物質の一部を磨砕し、比較例10-A1、10-B1 及び10-C1 として貯蔵した。乾燥した樹脂素材を計量して、乾燥固形分に基づいて約500 ppm のグリセリンを供給するために十分なグリセリンを乾燥した樹脂素材上に配量することによって、乾燥した生成物を処理した。生成物を20～100 メッシュに磨砕し、ジャーに入れ、ローラーミキサーにおいてさらに15～30 分間タンブルした。この物質の数部を強制通風炉において、表7 に指定した時間及び温度で熱処理した。最終生成物と、比較例の生成物とを分析した。

実施例10A1、10A2、10A3、10A4、10A5、10A6、実施例10B1、10B2、10B3、10B4、10B5、10B6、実施例10C1、10C2、10C3、10C4、10C5、10C6、並びに比較例10-A1、10-B1 及び10-C1 の結果を表7 に記載する。

表 7

| サンプル     | 加熱温度 | 加熱時間 | AUL g/g<br>0.3psi | AUL g/g<br>0.6psi | 膨潤容量<br>(g/g) |
|----------|------|------|-------------------|-------------------|---------------|
| 比較例10-A1 | 200  | 35分  | 14.4              | 9.4               | 37.8          |
| 10A1     | 180  | 0    | 13.0              | 8.9               | 33.5          |
| 10A2     |      | 15分  | 17.7              | 10.0              | 34.3          |
| 10A3     |      | 30分  | 24.9              | 12.1              | 34.1          |
| 10A4     |      | 45分  | 27.5              | 13.0              | 34.0          |
| 10A5     |      | 60分  | 27.3              | 13.4              | 34.2          |
| 10A6     |      | 75分  | 27.6              | 15.0              | 33.7          |
| 比較例10-B1 | 200  | 35分  | 9.4               | 8.5               | 42.5          |
| 10B1     | 190  | 0    | 9.2               | 8.5               | 36.8          |
| 10B2     |      | 15分  | 17.9              | 9.5               | 37.6          |
| 10B3     |      | 30分  | 21.3              | 10.0              | 38.4          |
| 10B4     |      | 45分  | 21.2              | 9.6               | 38.4          |
| 10B5     |      | 60分  | 21.5              | 9.6               | 38.6          |
| 10B6     |      | 75分  | 22.1              | 11.2              | 38.5          |
| 比較例10-C1 | 200  | 35分  | 10.1              | 9.1               | 39.4          |
| 10C1     | 200  | 0    | 9.7               | 8.3               | 35.8          |
| 10C2     |      | 10分  | 22.7              | 10.8              | 36.3          |
| 10C3     |      | 20分  | 23.6              | 11.0              | 37.0          |
| 10C4     |      | 30分  | 23.4              | 10.9              | 37.0          |
| 10C5     |      | 40分  | 24.2              | 10.6              | 37.2          |
| 10C6     |      | 50分  | 26.0              | 13.0              | 36.8          |

実施例 10 は本発明の実施における 180～200℃の熱処理温度の適切性を実証する。実施例 10 はさらに、生成物の性質の変化 (shift) が熱処理時間の関数として生ずることを示す。

#### 実施例 11

アクリル酸 1900 kg と、トリメチロールプロパントリアクリレート 4.56 kg と、ポリビニルアルコール 475 g と、VERSENX V-80 キレート化剤 950 g と、水酸化ナトリウムの 50% 水溶液 1435 kg とを、最終ポリマー固形分濃度を 35% にするために十分な追加の水と共に、容器中で混合した。過硫酸ナトリウムと過酸化水素とを加えて、混合物を窒素によってパージして、空気を除去した。アスコルビン酸の溶液を加えた、重合は約 2 時間で完成



まで進行した。得られたゲルを標準の商業的強制通風炉で乾燥させ、磨砕した。ポリマーの一部を容器中に配量して、これに、ポリマーの重量に対するグリセリンの重量が0.2%であるように、グリセリンを含むプロパノール／水（80／20）溶液250gを加えた。この物質を100℃において一晚乾燥させた。続いて、この物質を無蓋のガラス容器に入れて、180℃オーブン（oven）で40分間乾燥させた。0.3 p s i A U Lは31.7 g／gであり、遠心容量は36.1 g／gであり、16時間抽出可能物は14%であった。

#### 実施例 1 2

実施例5に述べた方法と同じ方法によって重合を実施する。ゲルを乾燥させ、食品ブレンダーを用いて磨砕し、20～100メッシュカットにふるい分けする。この粉末にグリセリンを500 p p mレベルで加える。ローラーミキサー上でサンプルを15～20分間タンブルする。次に、サンプルを200℃の強制通風炉に40分間入れる。0.3 p s i A U Lは約30 g／gであり、遠心容量は約35 g／gであり、16時間抽出可能物は約8%である。これは、本発明によって与えられる吸収性のバランスを犠牲にすることなく、表面架橋剤を分粒済みポリマー粉末に塗布することができることを実証する。

【手続補正書】特許法第184条の8

【提出日】1994年9月23日

【補正内容】

#### 明細書

##### 改良された性質を有する吸水性ポリマー

本発明は、改良された性質を有する表面架橋した吸水性ポリマーに関する。本発明はさらに、このようなポリマーの製造方法にも関する。本発明はさらに、このようなポリマーの使用方法にも関する。

水膨潤性ポリマーは、例えば衛生ナプキン、失禁デバイス及び使い捨て式ベビー用おむつのような、体液を吸収するパーソナルケアデバイスの構成要素として用いられる。このようなポリマーの例は米国特許第3,926,891号；第4,190,562号及び第4,293,609号に開示されている。

吸収性ポリマーを製造するための種々な方法が知られている。例えば、米国特許第4,833,222号は表面活性剤によって中和されたモノマーからの吸収性ポリマーの製造方法を教示する。米国特許第4,808,637号は、重合を開始させるための熱源として好ましくはマイクロ波放射線を用いた、アクリル酸、カルボン酸のアルカリ金属塩、酢酸アルミニウム、硫酸アルミニウム及び水の均一な反応を教示する。

もう一つの方法は、反応媒質中の特定の量の重合可能な酸基含有モノマーと、架橋剤と、任意のフリーラジカル開始剤とから本質的に成る反応混合物を形成する工程と、その後に重合する工程と、酸官能基の少なくとも一部を中和する工程とを含む。

パーソナルケアデバイスに用いられる吸収性ポリマーは遠心容量 (centrifuge capacity)、荷重下吸収度 (absorbence under load)、剪断弾性率及び抽出物 %を含めた、ある一定の性能特性を特徴とする。

米国特許第4,666,983号は、カルボキシル基を有する吸収性樹脂粉末100重量部と、この吸収性樹脂粉末の少なくとも表面付近に存在する分子鎖を架橋するための架橋剤0.0001～10重量部とを混合することによって得られる吸収性製品を開示する。

米国特許第4,734,478号及び英国特許出願第2,162,525号は、カルボキシル含有吸水性樹脂の粉末100重量部を多価アルコール0.001～10重量部と混合し、この混合物を少なくとも100℃の温度に加熱して、該粉末を該多価アルコールと反応させることによって得られる、その表面近くに分子鎖を有する吸水性樹脂粉末を開示し、該粉末と該多価アルコールとの混合を該粉末100重量部につき0.01～8重量部の親水性有機溶媒と0～8重量部の水との存在下で実施することを含む改良を開示する。

日本公開公報第84632/1981号は、アクリル酸10～40モル%とアクリレート塩60～100モル%とから成るアクリル酸/アクリレートベースドポリマー100重量部につき、水溶性及び/又は水分散性界面活性剤0.01～10重量部と水溶性多価アルコール0.005～20重量部とから得られる架橋ポリ(アクリル酸アルカリ金属)物質から成る吸収剤を開示し、この場合にポリマーはゲル重合によってゲルとして形成され、その後に加熱され、乾燥される。

ヨーロッパ特許出願第248,963号は、吸水性樹脂粒子の表面をポリ第4級アミンによって処理して、吸収速度を有意に高め、荷重下吸収度(AUL)を10%高めるための後処理方法を開示する。この開示された方法では、ポリ第4級アミンをメタノール中の溶液として塗布する。

ヨーロッパ特許出願第248,437号は、水溶性過酸化物ラジカル開始剤の水溶液を吸水性樹脂粒子の表面に吹付け、被覆された粒子を加熱することからなる後表面架橋方法を開示する。この参考文献は、吸水度と吸水速度との改良という産物を生ずる、付加的な表面架橋の達成を主張する。この参考文献は、吸収性ポリマーの表面中への水溶液の浸透の均一性が例えばメタノールのような水溶性有機溶剤を用いることによって改良されることを開示する。この開示された方法は高レベルの過酸化物フリーラジカル開始剤を使用し、このことが部分的に中和されたポリアクリル酸を変色させて、製品をパーソナルケア用途のために魅力的なものにするという欠点を有する。開示された方法は抽出可能なポリマー(例えば、低分子量水溶性ポリマー)の量を、ポリマーが加熱された場合に、増加させるという欠点をさらに有する。

ドイツ特許第3, 713, 601号はグリシジル又はポリグリシジル化合物の架橋剤の添加によって表面架橋を得る方法を開示する。これらのポリマーは、ポリマーがヒトの皮膚と接触することが考えられる用途には好ましくない。

ヨーロッパ特許出願第317, 106号は、表面活性剤の存在下の疎水性有機溶剤中の分散液として親水性架橋剤を添加して樹脂をその表面において又は表面近くで架橋させることを含む、吸水性樹脂の表面の処理方法を開示する。

ヨーロッパ特許出願第248, 437号は、ポリマーを水溶性過酸化物ラジカル開始剤を含む水溶液と接触させた後に、加熱して、表面架橋を惹起させる吸水性ポリマーの改良方法を開示する。

ヨーロッパ特許出願は多価アルコールによる吸収性樹脂の表面の処理方法を開示する。

産業界は荷重下吸収度と容量 (capacity) とを改良した水性流体吸収剤に大きな利点を見い出している。産業界はさらにこのような水性流体吸収剤の製造方法に大きな利点を見い出している。

(a) [メチレンビスアクリルアミド]、ビス(アクリルアミド)酢酸とその塩、アリルアクリレート、アリルメタクリレート、及びビニル官能基とアリル官能基の両方を有するエステル若しくはアミド並びに高エトキシ化トリメチロールプロパントリアクリレートから成る群から選択される第1架橋剤によって架橋された、部分的に中和された $\alpha$ ,  $\beta$ -エチレン系不飽和モノマーの架橋ポリマーを製造する工程；

(b) 表面架橋剤が該架橋ポリマーの内部に実質的に浸透することなく該架橋ポリマーを被覆して、被覆架橋ポリマーを形成するような条件下で、該架橋ポリマーを、ポリヒドロキシル化合物、ポリグリシジルエーテル化合物、多官能性アジリジン化合物、多官能性アミン化合物及び多官能性イソシアネート化合物から成る群から選択される表面架橋剤と接触させる工程；及び

(c) 該被覆架橋ポリマーの表面を架橋させるために、該表面架橋剤が該被覆された架橋ポリマーと反応するような条件下で、該被覆架橋ポリマーを加熱する工程

を含む水性流体吸収性物質の製造方法を提供する。

上記表面架橋剤によって与えられる表面架橋と組合せた、上記の好ましい第1架橋剤の特有の組合せによって、吸収性、すなわち荷重下吸収度及び容量、の改良されたバランスが実現される。得られる組成物は水性流体吸収剤を用いる如何なる用途においても高性能を与える。特に、本発明の組成物はパーソナルケアデバイスに大きな有用性を見い出しており、この場合には、ポリマーが実質的な量の流体を保持する容量を有し、このような流体を例えば座るときのような、圧力が及ぼされるときに保留することが重要である。

他の実施態様では、本発明は、次の工程：

(a) カルボキシル部分を含む吸水性樹脂20～95%と、水5～80%とを含むヒドロゲルを、界面活性剤の不存在下の表面架橋剤を含み、任意にさらに付加

的な水及び／又は水混和性の極性溶剤を含む組成物と、表面架橋剤が該ヒドロゲルの吸収性樹脂粒子の内部に実質的に浸透することなく該ヒドロゲルを被覆して、被覆ヒドロゲルを形成するような条件下で接触させる工程；

(b) 水と、存在する場合の任意の付加的な水及び任意の溶剤とが実質的に除去されて、表面架橋剤がカルボキシル部分と有意に反応しないように、被覆ヒドロゲルを乾燥させて、乾燥した被覆樹脂を形成する工程；及び

(c) 該乾燥した被覆樹脂の粒度を機械的な手段によって縮小して、乾燥した被覆粒子を形成する工程；及び

(d) 乾燥した被覆粒子の表面を架橋させるために、該表面架橋剤がカルボキシル部分と反応するような条件下で、該乾燥した被覆粒子を加熱する工程  
を含む水性流体吸収性物質の製造方法を提供する。

上記その他の実施態様を下記の詳細な説明においてさらに詳しく説明する。

一般に、吸水性樹脂粒子はゲル重合方法によって又は逆懸濁(reverse suspension)重合方法のいずれかによって製造され、これらの両方法は周知である。

ゲル重合方法では、モノマーを水溶液中で重合する。例えば架橋剤と界面活性剤のような、ある種の添加剤をモノマー混合物中に混入することができる。重合方法の生成物は、少なくとも約5重量%の水を含むポリマーの水膨潤形であるヒ

ドロゲルである。一般に、このヒドロゲルに対して粒度を縮小するための機械的手段を実施して、ヒドロゲルを粒状にする。その後に、ヒドロゲルを乾燥させて、水を除去する。次に、この粒子に対してさらに、チョッピング(chopping)、磨砕及びふるい分けを含めた、粒度縮小と分粒との機械的手段を実施する。

ここで用いる表面架橋したとは、重合の完成後に粒子が表面において又は表面近くで被覆されるような条件下で架橋剤と接触し、表面架橋剤が粒子の表面における又は表面近くのカルボキシル基と反応して、吸水性樹脂を架橋させるような条件に粒子が暴露された吸水性樹脂ポリマー粒子を意味する。

ここで用いるヒドロゲルとは、水膨潤した樹脂粒子を意味する。好ましい実施態様では、このようなヒドロゲルは吸水性ポリマー15～95重量%を、水含有残部と共に含む。より好ましい実施態様では、ヒドロゲルは30～95%の吸水性ポリマーを含む。最も好ましい実施態様では、ヒドロゲルは80～95%の吸水性ポリマーを含む。

以下でさらに詳述するように、表面架橋剤は製造プロセスの殆ど如何なる段階においても塗布することができる。例えば、表面架橋剤を65～80%の水分含量を有する反応器を出るヒドロゲル；15～35%の水分含量を有する不完全に乾燥したヒドロゲル；5～15%の水分含量を有するより完全に乾燥したヒドロゲル；又は約5%未満の水分含量を有するポリマー粉末に塗布することができる。

本発明に有用に用いられる水膨潤性又は軽度に架橋した親水性ポリマーは、多量の流体を吸収することができる周知の親水性ポリマーのいずれでもよい。特に、この発明に有用な吸水性ポリマーはカルボキシル部分を含む吸水性ポリマーである。吸水性樹脂100gにつき少なくとも0.01当量のカルボキシル基が存在することが好ましい。

好ましいカルボキシル基含有吸水性ポリマーには、澱粉-アクリロニトリルグラフトコポリマーの加水分解物、澱粉-アクリル酸グラフトコポリマーの部分中和生成物、酢酸ビニル-アクリル酸エステルコポリマーのケン化生成物、アクリロニトリルコポリマーの加水分解物、アクリロニトリルコポリマーの加水分解物



の架橋生成物、アクリルアミドコポリマーの加水分解物、アクリルアミドコポリマーの加水分解物の架橋生成物、ポリアクリル酸の部分中和生成物、及び部分中和ポリアクリル酸の架橋生成物がある。

幾つかの適当なポリマー及びそれらの製造方法の例は米国特許第3,997,484号；第3,926,891号；第3,935,099号；第4,090,013号；第4,093,776号；第4,340,706号；第4,446,261号；第4,683,274号；第4,459,396号；第4,708,997号；第4,076,663号；及び第4,190,562号に開示され、これらの特許の関連部分には本明細書に援用される。このような親水性ポリマーは、例えばモノカルボン酸、ポリカルボン酸、アクリルアミド及びこれらの誘導体のような、水溶性 $\alpha$ ,  $\beta$ -エチレン系不飽和モノマーから製造される。

適当な $\alpha$ ,  $\beta$ -エチレン系不飽和モノマーには、例えばアクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イソクロトン酸及びこれらのアルカリ金属塩とアンモニウム塩；マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、アクリルアミド、メタクリルアミド及び2-アクリルアミド-2-メチル-1-プロパンスルホン酸とその塩がある。好ましいモノマーには、アクリル酸及びメタクリル酸と、例えばアルカリ金属塩又はアンモニウム塩のような、それらのそれぞれの塩形を含む。

本発明に有用な水溶性モノマーはモノマー水溶液の総重量に基づいて10～80重量%の範囲内の量で用いることができる。この量がモノマー水溶液の総重量に基づいて20～60重量%の範囲内であることが好ましい。

任意に、例えば酸のアルキルエステルモノマー（例えばメチルアクリレート又はメチルメタクリレート）のような、他の水溶性不飽和モノマーの少量が存在することもできる。さらに、例えばポリビニルアルコール、澱粉及び水溶性又は水膨潤性セルロースエーテルのような、ある種のグラフトポリマーを用いて、優れた性質を有する生成物を製造することができる。このようなグラフトポリマーは、用いる場合には、 $\alpha$ ,  $\beta$ -エチレン系不飽和モノマーに基づいて約10重量%までの量で用いられる。さらに、例えば金属反応器を用いる場合のように、溶液から微量の金属を除去するために、キレート化剤を含めることが有利である。こ



のようなキレート化剤の1種はVERSENEX V-80 (ジエチレントリアミン五酢酸の五ナトリウム塩の水溶液) (ダウ ケミカル カンパニー (Dow Chemical Company) の商標) である。このようなキレート化剤は、用いる場合には、一般に $\alpha$ ,  $\beta$ -エチレン系不飽和モノマーに基づいて100~2000 ppmの量で用いられる。

少なくとも約95%のモノマーからポリマーへの転化率レベルを得ることが望ましい。中和されない又は重合前に中和された若しくは部分的に中和された酸モノマーを用いて、重合を実施することができる。水性モノマーを酸モノマー中に存在する酸基の20~95%を中和するために十分な塩基性物質と接触させることによって、中和が便利に実施される。塩基性物質は酸モノマー中に存在する酸基の好ましくは40~85%、最も好ましくは55~75%を中和するために十分な量である。モノマー溶液を予備中和する場合には、中和熱がモノマー混合物の早期重合を惹起しないように中和条件を制御することが重要である。この中和は有利には40℃未満の温度において、好ましくは35℃未満の温度において実施される。

モノマーの酸基を中和するために有用である化合物は典型的に、重合プロセスに不利な影響を及ぼさずに酸基を十分に中和する化合物である。このような化合物には、アルカリ金属水酸化物、アルカリ金属炭酸塩及びアルカリ金属炭酸水素塩がある。モノマーを中和するために用いられる物質は好ましくはナトリウム若しくはカリウムの水酸化物、又は炭酸ナトリウム若しくは炭酸カリウムである。望ましい中和度を決定する場合には、吸収すべき水性流体と接触するか又は吸収すべき水性流体中に分散する、得られる吸収性架橋ポリマーのpHが、該ポリマーに予定される用途に適当な範囲内に確実に維持されるように注意しなければならない。或いは、非中和モノマーを用いて重合を実施し、その後に、技術上周知であるように、中和を実施することができる。

便利には、水溶性モノマーと架橋剤との重合に通常のビニル付加重合開始剤を用いる。重合を開始させるためにモノマー溶液中に十分に溶解性であるフリーラジカル重合開始剤が好ましい。例えば過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過

硫酸ナトリウム及び他のアルカリ金属過硫酸塩のような水溶性過硫酸塩、過酸化水素並びに例えば2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパンHCl)のような水溶性アゾ化合物を用いることができる。これらの開始剤の一部、例えば過酸化水素を例えば亜硫酸塩又はアミンのような還元性物質と組合せて、既知の酸化還元型開始剤を形成することができる。開始剤の総使用量は $\alpha$ ,  $\beta$ -エチレン系不飽和モノマー反応物質の総重量に基づいて0.01~1.0重量%、好ましくは0.01~0.5重量%の範囲であることができる。

吸水性樹脂を軽度に架橋して、水不溶性にすることが好ましい。選択した水溶性水溶性モノマーと、分子単位中に少なくとも2個の重合可能な二重結合を有する架橋剤との共重合によって、好ましい架橋構造を得ることができる。第1架橋剤は水溶性ポリマーを架橋させるために有効な量で存在する。架橋剤の好ましい量は吸収された流体を保留するために好ましい吸収容量度と好ましい強度、すな

わち好ましい荷重下吸収度によって決定される。典型的に、架橋剤は用いる $\alpha$ ,  $\beta$ -エチレン系不飽和モノマー100重量部につき0.0005~5重量部の範囲の量で用いられる。より好ましくは、この量は $\alpha$ ,  $\beta$ -エチレン系不飽和モノマー100重量部につき0.1~1重量部の範囲である。100部につき5重量部を越える架橋剤の量を用いる場合には、得られるポリマーは吸収された流体を保留するために高すぎる架橋密度を有し、吸収容量の縮小と強度の上昇とを示す。架橋剤を100部につき約0.0005重量部未満の量で用いる場合には、ポリマーは低すぎる架橋密度を有し、吸収すべき流体と接触すると、粘着性になり、低い初期吸収速度を示す。

架橋剤は典型的に $\alpha$ ,  $\beta$ -エチレン系不飽和モノマーの水溶液に溶解性であるが、架橋剤はこのような溶液中に、ネガティブなインプリケーション(negative implications)なしには、分散可能であるに過ぎない。このような分散剤の使用は米国特許第4, 833, 222号に開示されている。適当な分散剤には、カルボキシメチルセルロース懸濁助剤、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース及びポリビニルアルコールがある。このような分散剤は典型的に、 $\alpha$ ,  $\beta$ -エチレン系不飽和モノマー反応物質の総重量に基づいて0.005~0.1重

量%の濃度で供給される。

好ましい第1架橋剤には、トリメチロールプロパントリアクリレート、エトキシシル化トリメチロールプロパントリアクリレート、ブチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、エチレンビスアクリルアミドとジアリルカーボネート、メチレンビスアクリルアミド、ビス(アクリルアミド)酢酸とその塩、アリルアクリレート、アリルメタクリレート、並びに二官能性モノビニル及びモノアリルエステルとアミドがある。

ある一定の種類 of 架橋剤は特に好ましい吸収性を生じる。このような好ましい架橋剤には、メチレンビスアクリルアミド、ビス(アクリルアミド)酢酸とその塩、アリルアクリレート、アリルメタクリレート、並びにビニル官能基とアリル官能基の両方を有するエステル又はアミドがある。好ましい架橋剤によって製造したポリマーをポリヒドロキシ化合物によってさらに表面架橋する場合には、吸

収性がさらに改良されることが今回発見された。

例えば高エトキシシル化トリメチロールプロパントリアクリレートのような、他の第1架橋剤を、次に表面架橋される水膨潤性ポリマーの製造に用いる場合には、吸収性に同じような利点が生ずることが考えられる。高エトキシシル化トリメチロールプロパントリアクリレートは、各鎖の端部におけるヒドロキシ部分が $C_2 - C_{10}$ 不飽和カルボン酸又はそのエステルによってエステル化された、エチレンオキシド鎖のヒドロキシル部分につき2～8個のエチレンオキシド単位によってエトキシシル化された $C_2 - C_{10}$ 多価(polyhydric)炭化水素である。高エトキシシル化トリメチロールプロパントリアクリレートの1例は、ヒドロキシ部分につき2～7個のエチレンオキシド単位によってエトキシシル化されたトリメチロールプロパンである。

本発明の実施に有用なポリマーを製造するための好ましい実施態様では、部分中和形の $\alpha$ ,  $\beta$ -エチレン系不飽和モノマーと、第1架橋剤と、開始剤と、必要な場合のグラフトポリマー支持体(substrate)との水溶液を製造する。開始剤を含む混合物の温度を高めることによって、又は上述したような酸化還元型開始剤を用いることによって混合物の重合を開始することができる。一般に、重合が

開始する温度は20℃～45℃の範囲である。重合が実施される温度は、用いるモノマーの種類と用いる特定の開始剤系とに高度に依存する。重合の最高温度は好ましくは50℃～100℃、もっとも好ましくは60℃～100℃範囲である。重合温度を制御する方法は、重合中に発生する熱を除去するために十分な冷却が存在する限り、決定的ではない。

得られるヒドロゲルは典型的に20～35重量%の吸水性ポリマーと、65～80%の水とを含む。ヒドロゲルを典型的に最初に機械的に分粒して、乾燥前に縮小したサイズを有する分粒済み(sized)ヒドロゲル粒子を形成する。このような分粒済みヒドロゲル粒子は約2cm未満の平均直径を有する。

この分粒済みヒドロゲル粒子を技術上周知の手段を用いて乾燥させる。このような乾燥手段には、流動床乾燥器、回転乾燥器、強制通風炉、空気循環バンド乾燥器(through circulation band dryer)等がある。場合によっては、2段階以上

で乾燥が生ずる。2段階乾燥では、分粒済みヒドロゲル粒子を第1段階において部分的に乾燥させる、例えば、分粒ヒドロゲル粒子を10%未満の水分レベルに、好ましくは5%水分レベルに乾燥させる。初期乾燥中に、ヒドロゲル粒子は融合して、シートを形成する傾向がある。二段階乾燥器では、この部分乾燥ヒドロゲルシートを破壊して、非常に大ざっぱに約10cm x 10cm x 2cmのサイズである小片を形成する。次に、第2段階においてこのような小片をさらに完全に乾燥させ、例えば約5%未満の水分レベルに乾燥させる。乾燥の終了後に、小片をさらに完全に分粒して、約0.8mm未満の平均直径を有する粒子を形成する。

ポリマー粒子を適当な表面架橋剤によって表面架橋させる。このような表面架橋剤には、ポリヒドロキシ化合物、ポリグリシジルエーテル化合物、多官能性アジリジン化合物、多官能性アミン化合物、及び多官能性イソシアネート化合物があり、ポリヒドロキシ化合物が特に好ましい。

表面架橋剤として用いられるポリヒドロキシ化合物は、ヒドロゲルの吸水性樹脂のカルボキシル基と容易に反応することができる、少なくとも2個のヒドロキ

シル基を含む化合物である。適当なポリヒドロキシ化合物は加熱の温度において気化も分解もしない。好ましくは、本発明に用いられるポリヒドロキシ化合物はグリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、グリセロール、ポリグリセロール、ポリエトキシシル化グリセロール、プロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ポリエチレンオキシド、プロパンジオール、ブタンジオール、ヒドロキシ末端オキシエチレンーオキシプロピレンブロックコポリマー、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトール、マンニトール、糖、糖誘導体、ポリオキシエチレンソルビトール誘導体、ポリオキシエチレンラノリン誘導体、ポリエトキシシル化ソルビトールラノリン誘導体等から成る群から選択される。より好ましいポリヒドロキシ化合物は、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、グリセロール、ポリエトキシシル化グリセロール、ポリエチレンオキシド、プロピレングリコール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトール及びポリエチレングリコールを含む。特に好ましいポリヒ

ドロキシ化合物はグリセロールである。

ポリグリシジルエーテル化合物の特定の例はエチレングリコールジグリシジルエーテル及びグリセリンジグリシジルエーテルである。

多官能性アジリジン化合物の特定の例は、商品名ケミタイト (Chemitite) PZ-33で販売される2, 2-ビスヒドロキシメチルブタノールートリス〔3-(1-アジリジニル)プロピオネート〕；商品名ケミタイトHZ-22で販売される1, 6-ヘキサメチレンジエチレン尿素；及び商品名ケミタイトDZ-22で販売されるジフェニルメタンビス-4, 4'-N, N'-ジエチレン尿素であり、これらの全ては日本触媒化学工業社によって製造されている。

多官能性アミンの特定の例はエチレンジアミン、トリエチレンテトラアミン、テトラエチレンペンタアミン、ペンタエチレンヘキサアミン及びポリエチレンアミンである。

表面架橋剤は、ポリマーの表面を架橋させるために有効な量で存在する。この

ような量は最終ポリマーの望ましい遠心容量とAULとによって決定される。理想的には、このような量は、樹脂の遠心容量を有意に減少させずに、増加した荷重下吸収度(AUL)によって実証されるように、ポリマーのゲル強度を有意に改良すべきである。典型的に、表面架橋剤は本質的に乾燥した吸収性樹脂生成物の0.00002~10重量部の範囲内の量で用いられる。より好ましくは、この量は乾燥吸収性樹脂生成物1重量部につき0.0002~0.005重量部、すなわち、乾燥吸収性樹脂生成物の重量に基づいて200~5000ppmの範囲である。表面架橋剤は乾燥ポリマーの重量に基づいて、好ましくは少なくとも300ppm、より好ましくは少なくとも500ppm、さらに好ましくは少なくとも1000ppm、最も好ましくは少なくとも3000ppmの量で供給される。

表面架橋剤は製造プロセスの任意の段階において塗布することができる。例えば、表面架橋剤を反応器を出る湿ったヒドロゲルに；部分乾燥したヒドロゲル、例えば二段階乾燥器の第1段階を通過したゲルに；より完全に乾燥したヒドロゲル、例えば二段階乾燥器の第2段階を通過したゲルに；約5重量%未満の水分含量を有するポリマー粉末に；又は中間の任意の時点において塗布することができる。

表面架橋剤の塗布を実施する時点に関係なく、表面架橋剤をニート(neat)で又は水及び／又は有機溶剤と共に塗布することができる。好ましくは、表面架橋剤を含む組成物は0~99重量%の水、0~50%の有機溶剤を含む。より好ましくは、この組成物は0~50%の水を含み、有機溶剤を含まない。最も好ましくは、この組成物は水も有機溶剤も含まない、すなわち表面架橋剤をニートで塗布する。

さらに、表面架橋剤を含む組成物はポリマー粒子上の表面架橋剤の均一な分配を促進し、被覆ポリマー粒子の加工可能性を改良し、湿った空気若しくは水への暴露時の乾燥粉末の凝集傾向を軽減し、及び／又は吸水性樹脂の微細なダストを結合させるために界面活性剤を含むことができる。

このような界面活性剤の使用は米国特許出願第866,628号に扱われてい



る。適当な界面活性剤は、水中に分散可能であり、3～10の範囲内のHLB値を有する非イオン界面活性剤である。好ましい界面活性剤はソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、グリセロール若しくはポリグリセロール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンアシルエステル及びスクロース脂肪酸エステル又は改質(modified)表面活性ポリエステルから成る群から選択される界面活性剤である。

このような界面活性剤は好ましくは吸水性樹脂100重量部につき0.01～2重量部、より好ましくは吸水性樹脂100重量部につき0.075～0.5重量部の量で用いられる。

界面活性剤がカルボキシル部分と反応することができる2個以上のヒドロキシル部分を有する場合には、この界面活性剤はポリヒドロキシ化合物(例えば、表面架橋剤)及び界面活性剤の両方として使用可能である。換言すると、表面架橋剤として役立つ、ある種のポリヒドロキシ化合物は界面活性剤としても役立つ。このようなポリヒドロキシ化合物の1例はポリエトキシル化ソルビトールラノリン誘導体である。

ヒドロゲル／粉末と表面架橋剤とを、粒子が表面架橋剤によって被覆されるが、この表面架橋剤が吸水性樹脂粒子の内部構造中に有意に拡散しないような条件下で接触させるべきである。このような接触は、吸水性樹脂粒子の表面への表面架橋剤の均一な分配が生ずるような、何らかの形式の機械的分配によって実施される。ヒドロゲル粒子上への表面架橋剤の均一な分配のためには、特に該ヒドロゲル粒子が高温である場合には、磨砕、その後の中等度の攪拌、振とう、又は短い距離の運搬さえもが充分である。例えば、二段階乾燥器の第1段階を出る部分乾燥した分粒済みヒドロゲル粒子にニートの表面架橋剤を塗布することができ、この場合には乾燥の終了後の熱処理の前に行われる機械的分粒操作(sizing operation)中に表面架橋剤が粒子の表面に分配される。

接触の温度は、表面架橋剤が吸水性樹脂ポリマーのカルボキシル部分と有意に反応しない任意の温度であることができる。このような温度は典型的に少なくとも



も20℃から150℃までである。高温すなわち周囲温度を越える温度がヒドロゲル粒子の被覆速度を改良することを注目すべきである。

ヒドロゲルへの表面架橋剤の塗布後に、ヒドロゲルを約10重量%未満の水分レベルに乾燥させる。好ましくは、ヒドロゲルを1～5重量%の水分レベルに乾燥させる。乾燥前に、例えば反応器から直接に、ヒドロゲルに表面架橋剤を塗布する場合には、反応器の下流の箇所において、例えば二段階乾燥器の第1段階を通過した後に表面架橋剤を塗布する場合よりも乾燥が多く時間を要することは明らかである。

乾燥が行われる温度は水と任意の有機溶剤とが妥当な時間内に除去されるほど高く、しかも表面架橋剤が吸水性樹脂のカルボキシル部分と反応するほどには高くない温度である。好ましくは、乾燥中の吸水性樹脂粒子の温度は約170℃以下である。より好ましくは、乾燥中の温度は100～170℃、最も好ましくは150～170℃である。

乾燥時間は、水と任意の溶剤との実質的に全てを妥当な時間内に除去するために充分であるべきであり、用いる乾燥系に依存する。乾燥は典型的にヒドロゲルの水分レベルを1～5重量%レベルに減ずる。

被覆ヒドロゲルに好ましくは機械的な粒子縮小手段、例えばチョッピング、切断及び／又は磨砕を実施する。このような機械的な粒子縮小手段は吸水性樹脂粒子の粒度を最終末端用途に適した粒度に縮小するために役立つ。このような機械的な粒子縮小はさらに好ましくは、機械的に縮小した粒子上へ表面架橋剤を分配するために役立つ。被覆を最終の分粒前に実施し、熱処理を最終の分粒後に実施するのはこの理由からである。

好ましい形式では、被覆吸水性樹脂粒子を最初にチョッピングによって、次に磨砕によって分粒する。好ましい実施態様では、得られる粒度は2mm未満であり、さらに好ましくは0.8mm未満である。好ましくは、得られる粒子は少なくとも0.04mmのサイズ、より好ましくは少なくとも0.07mmのサイズ、最も好ましくは0.1mmを越えるサイズである。

表面架橋剤を粉末に、例えば約5重量%未満の水分含量を有する分粒済み生成

物に塗布する場合には、表面架橋剤をリボンミキサー、スクリューミキサー (screw mixer)、流動床ミキサー、V形回転ミキサー等によって混合しながら塗布する。次に、混合した乾燥粉末を上記方法で熱処理する。表面架橋剤の塗布、混合及び熱処理を同時に、例えば流動床ミキサーにおいて実施することが有利である。

乾燥及び粒度縮小の後に、粒子の表面で又は粒子の表面近くで吸水性樹脂を架橋させるためにポリヒドロキシ化合物が吸水性樹脂のカルボキシル部分と反応するような条件に吸水性樹脂粒子をさらす。特に、乾燥した被覆吸水性樹脂粒子を弾性率 (modulus) 及び／又は荷重下吸収度を高めるために十分な時間加熱する。このような熱処理は好ましくは少なくとも約 170℃、より好ましくは少なくとも 180℃、最も好ましくは少なくとも約 190℃の温度において実施する。このような熱処理は好ましくは約 250℃未満、より好ましくは約 230℃未満、最も好ましくは約 210℃未満の温度において実施する。

熱処理の時間は、吸収性樹脂の表面に又は表面近くに存在する表面架橋剤がカルボキシル部分と反応するために充分であるべきである。必要な熱処理の正確な時間は選択する装置によって影響され、生成物の性質の検査によって経験的に決定することができる。この時間は好ましくは少なくとも約 3 分間、より好ましくは少なくとも約 5 分間である。この時間が長すぎる場合には、プロセスは不経済になり、吸収性樹脂が損傷する危険性が生ずる。加熱の最大時間は好ましくは約 150 分間以下、より好ましくは 60 分間以下である。

熱処理方法は決定的ではない。例えば、強制通風炉、流動床ヒーター、加熱されたスクリューコンベヤー等を上首尾に用いることができる。必要な場合には、取り扱いを容易にするために加熱した被覆粒子を再加湿することができる。

要約すると、本発明の非常に好ましい実施態様では、次の工程：

(a) ビス(アクリルアミド)酢酸とその塩、アリルアクリレート、アリルメタクリレート、及びビニル官能基とアリル官能基の両方を有するエステル若しくはアミド並びに高エトキシ化トリメチロールプロパントリアクリレートから成る群から選択される第 1 架橋剤によって架橋された、部分的に中和された  $\alpha$ ,  $\beta$ -

エチレン系不飽和モノマーの架橋ポリマーを製造する工程；

(b) 表面架橋剤が該架橋ポリマーの内部に実質的に浸透することなく該架橋ポリマーを被覆して、被覆架橋ポリマーを形成するような条件下で、該架橋ポリマーを、ポリヒドロキシル化合物、ポリグリシジルエーテル化合物、多官能性アジリジン化合物、多官能性アミン化合物及び多官能性イソシアネート化合物から成る群から選択される表面架橋剤と接触させる工程；及び

(c) 該被覆架橋ポリマーの表面を架橋させるために、該表面架橋剤が該架橋ポリマーと反応するような条件下で、該被覆架橋ポリマーを加熱する工程を含む水性流体吸収性物質の製造方法を提供する。

この方法の非常に望ましい実施態様では、架橋ポリマーが、工程(b)の接触時に、架橋ポリマー20～95%と水5～80%とを含むヒドロゲルとして存在する。

他の実施態様では、この方法はさらに、

(d) 被覆架橋ポリマーを、ヒドロゲル内に保留される水分が少なくとも部分的に除去されるが、表面架橋剤が被覆架橋ポリマーと反応しないように、乾燥させる工程であって、工程(b)の接触後の工程(c)の加熱前に実施する乾燥工程を含む。

ゲルを標準の商業的強制通風炉で乾燥させた。乾燥した樹脂素材の粒子の大部分は長さおよび幅において0.5cmより大きかった。乾燥時に、樹脂素材の一部を、100メッシュシーブを通過するようにふるい分けし、比較例2-Aとして貯蔵した。比較例2-Aの物質の一部を210℃において35分間熱処理して、比較例2-Bを生成した。乾燥樹脂素材の数部を計量して、各部に乾燥固形分に基づいて指定量のグリセリンになるほど十分なグリセリンを配量することによって、残部の未磨砕未ふるい分け物質を処理した。各部のサンプルを磨砕し、100メッシュシーブを通過するようにふるい分けし、210℃において35分間熱処理して、実施例2-Aと2-Bとを生成した。

実施例2-A、2-B及び比較例1-A、1-Bの結果を表1に記載する。

表 1

| サンプル   | グリセリン濃度<br>(ppm) | フィッシュアイ | 渦時間<br>(秒) | ゲルブロック | 30秒遠心<br>容量<br>(g/g) | 60秒遠心<br>容量<br>(g/g) | 10分遠心<br>容量<br>(g/g) |
|--------|------------------|---------|------------|--------|----------------------|----------------------|----------------------|
| 比較例1-A | 0                | 有       | >200       | 有      | 6.3                  | 9.9                  | 21.4                 |
| 比較例1-B | 0                | 無       | 30         | 有      |                      |                      |                      |
| 1A     | 300              | 無       | 29         | 有      | 30.1                 | 35.1                 | 42.2                 |
| 1B     | 3000             | 無       | 10         | 無      | 29.7                 | 37.3                 | 44.7                 |
| 比較例2-A | 0                | 有       | >200       | 有      | 6.9                  | 8.1                  | 29.6                 |
| 比較例2-B | 0                | 無       | 140        | 有      |                      |                      |                      |
| 2A     | 300              | 無       | 17         | 無      | 28.4                 | 35.0                 | 42.9                 |
| 2B     | 3000             | 無       | 11         | 無      | 29.9                 | 37.3                 | 42.8                 |

表 4 に記載したデータは多官能性アルコールを含む物質が本発明の方法において十分に機能すると期待されることを説明する。

実施例 7 と 8

ビーカーに、アクリル酸 3 0 0 g と、VERSENE X（登録商標）V-80 キレート化剤 0 . 7 5 g と、炭酸ナトリウム 1 4 4 g と、最終反応器固形分を 3

2%にするために十分な水とを加えて、混合した。この反応器に、望ましい架橋剤を加えた。実施例7の場合には、メチレンビスアクリルアミド架橋剤0.95gを加え、混合物を反応器に加えて、この反応器を窒素でパージした。実施例8の場合には、アリルメタクリレート架橋剤0.95gを加え、混合物を反応器に加えて、この反応器を窒素でパージした。

この反応器に、過硫酸ナトリウムの10%水溶液4.8mlと、過酸化水素の30%水溶液0.63mlとを加えて、1～2分間混合した。次に、ナトリウムエリトルベートの10%水溶液0.6gを加えた。重合が開始し、約4時間で完成した。

得られたゲルをそれぞれ2部に分割して、標準の商業的強制通風炉で乾燥させた。乾燥時に、各物質の一部を磨砕し、比較例7-1、7-2、8-1及び8-2として貯蔵した。物質の他の部分は、数部を計量して、各部に指定量の表面架橋剤を配量することによって、処理した。被覆部分を食品ブレンダーに入れ、磨砕し、20～100メッシュカットにふるい分けした。分粒した生成物を指定量のコーティング物質で被覆して、ジャーに入れ、ローラーミキサーにおいてさらに15～30分間タンブルした。次に、サンプルを200℃の強制通風炉に40分間入れて、コーティング物質のヒドロキシル基を吸収性樹脂のカルボキシル基と反応させた。最終生成物（実施例7A、7B、7C、7D、8A、8B、8C及び8D）と比較例（7-1、7-2、8-1及び8-2）の生成物とを分析した。

実施例7A、7B、7C、7D、8A、8B、8C及び8Dの結果と、比較例7-1、7-2、8-1及び8-2の結果とを表5に記載する。

表5に記載したデータは、ポリ（ビニルアルコール）を含まず、アリルメタクリレート及び／又はメチレンビスアクリルアミド型架橋剤を用いる、本発明のポリマーが非常に望ましい吸収性を有するポリマーを生成することを説明する。

#### 実施例9

コーティング物質が実施例6に示したような、グリセロールと水との混合物であること以外は、実施例5に述べた方法と同じ方法によって重合を実施して、吸収

性樹脂 9 A、9 B 及び 9 C を生成した。比較例 9 - 1 は熱処理した非被覆サンプルである。

実施例 9 A、9 B、9 C 及び比較例 9 - 1 の結果を表 6 に記載する。

表 6 に記載のデータは、コーティング物質の溶剤としての水の存在がここに指定したレベルにおいて必ずしも有益ではないが、吸収性樹脂の表面上へのコーティング化学物質の塗布を妨げないことを説明する。水の存在に拘わらず、本発明の膨潤容量と A U L との改良された組合せが観察される。

#### 実施例 10

ビーカーに、アクリル酸 310 g と、VERSENE X (登録商標) V - 80 キレート化剤 0.75 g と、炭酸ナトリウム 144 g と、最終反応器固形分を 32% にするために十分な水とを加えて、混合した。次に、アリルメタクリレート 0.10 g を加え、混合物を反応器に加え、この反応器を窒素でパージした。この反応器に、過硫酸ナトリウムの 10% 水溶液 4.8 ml と、過酸化水素の 30% 水溶液 0.63 ml とを加えて、1 ~ 2 分間混合した。次に、ナトリウムエリトルベートの 10% 水溶液 0.6 ml を加えた。重合が開始し、約 4 時間で完成した。

得られたゲルを標準の商業的強制通風炉で乾燥させた。乾燥時に、各物質の一部を磨砕し、比較例 10 - A 1、10 - B 1 及び 10 - C 1 として貯蔵した。乾燥した樹脂素材を計量して、乾燥固形分に基づいて約 500 ppm のグリセロールを供給するために十分なグリセロールを乾燥した樹脂素材上に配量することによって、乾燥した生成物を処理した。生成物を 20 ~ 100 メッシュに磨砕し、ジャーに入れ、ローラーミキサーにおいてさらに 15 ~ 30 分間タンブルした。この物質の数部を強制通風炉において、表 7 に指定した時間及び温度で熱処理した。最終生成物と、比較例の生成物とを分析した。

実施例 10 A 1、10 A 2、10 A 3、10 A 4、10 A 5、10 A 6、実施例 10 B 1、10 B 2、10 B 3、10 B 4、10 B 5、10 B 6、実施例 10 C 1、10 C 2、10 C 3、10 C 4、10 C 5、10 C 6、並びに比較例 10 - A 1、10 - B 1 及び 10 - C 1 の結果を表 7 に記載する。

【手続補正書】特許法第184条の8

【提出日】1994年11月15日

【補正内容】

したがって、1実施態様では、本発明は部分的に中和された $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン系不飽和モノマーの架橋ポリマーを含む吸水性ポリマー物質を提供する、この架橋ポリマーはビス(アクリルアミド)酢酸とその塩、アリルアクリレート、アリルメタクリレート、及びビニル官能基とアリル官能基の両方を有するエステル若しくはアミド、並びに高エトキシシル化トリメチロールプロパントリアクリレートから成る群から選択される第1架橋剤によって架橋され、該架橋ポリマーはさらに、ポリヒドロキシル化合物、ポリグリシジルエーテル化合物、多官能性アジリジン化合物、多官能性アミン化合物及び多官能性イソシアネート化合物から成る群から選択される表面架橋剤によって架橋され、このときにポリマーの表面近くに存在する分子鎖が架橋されるものである。第1架橋剤と表面架橋とのこの組合せの使用は、少なくとも15 g/gの4.1 kPa AULと、少なくとも33 g/gの30分遠心容量(centrifuge capacity)とを有するポリマー物質を提供する。この物質が表面架橋剤によって表面架橋されなかった同じ物質の4.1 kPa AULよりも少なくとも2 g/g大きい4.1 kPa AULを有し、このポリマー物質の遠心容量が減少したとしても僅か3 g/g減少するに過ぎないことも特徴的である。

他の実施態様では、本発明はさらに、次の工程：

他の実施態様では、この方法はさらに、

(d) 工程(b)の接触前に、架橋ポリマーを約15%未満の水分含量までに乾燥させる工程を含む。

この方法の直前の2実施態様のいずれもさらに、

(e) 工程(d)の乾燥後の、工程(c)の加熱前に機械的手段によって被覆架橋ポリマーの粒度を縮小する工程を含むことができる。



これらの実施態様のいずれにおいても、架橋ポリマーが工程（b）の接触時に約5重量%未満の水分含量を有する粉末として存在することが好ましい。

本発明を主として、ゲル重合方法によって製造されるポリマーに関して説明したが、本発明が懸濁重合方法によって製造されるポリマーにも適用されることを認識すべきである。例えば、懸濁助剤の存在下の脂環式及び／又は脂肪族炭化水素溶剤中に水溶性フリーラジカル開始剤と上記第1架橋剤の1種とを含むアクリル酸／アクリレートの水溶液を分散させ、この混合物に懸濁重合を実施することによって、吸収性樹脂を得ることができる。得られるポリマービーズを乾燥させて、残留溶剤を除去する。次に、乾燥したビーズに表面架橋剤を例えばリボンミキサー、スクリュミキサー、回転ディスクミキサー、流動床ミキサー、V形回転ミキサー等のような混合によって塗布する。混合した乾燥ビーズを次に上述した方法で熱処理する。表面架橋剤の塗布、混合及び熱処理を同時に、例えば流動床ミキサーにおいて実施することが有利である。

下記実施例は限定ではなく例示のために記載する。他に記載しない限り、60分間2.1 kPa（0.3 psi）AULはヨーロッパ特許出願第339,461-A1号に述べられているように測定し；60分間4.1 kPa（0.6 psi）AULは、2.1 kPa（0.3 psi）ではなく4.1 kPa（0.6 psi）圧力を加え、試験時間が60分間ではなく90分間である以外は、2.1 kPa（0.3 psi）AULの測定に関して述べられた方法で測定し；遠心容量は、3～5分間ではなく30分間の吸収時間を用いた以外は、米国特許第4,286,082号に述べられているように測定し；フィッシュアイ形成は米国特許第4,666,983号に述べられているように測定し；抽出可能物と弾性率とは米国再発行特許第32,649号に述べられているように測定した。さらに、渦時間（vortex time）は、100 ml ビーカー中に含まれる0.9%生理食塩溶液（saline solution）50 gにマグネチックミキサー上で約1.3～2.5 cm（1/2～1インチ）の渦によって攪拌されているときに、ポリマー2 gを加え、た場合の渦が消失するための時間として測定した。粉状吸水性樹脂が生理食塩溶液中に完全には分散しなかった場合には、渦速度（vortex rate）試験

においてゲルブロッキング (gel blocking) が認められた。ポリマーの一部を 135℃において約60時間乾燥させ、乾燥の前後の重量を用いて、サンプルの水分％を算出することによって、水分％を測定した。

#### 実施例 1

ビーカーに、アクリル酸 300 g と、VERSENEX (登録商標) V-80 キレート化剤 (ダウ ケミカル カンパニーから入手可能) 0.75 g と、炭酸ナトリウム 144 g と、最終反応器固形分を 32％にするために十分な水とを加えた。これに、ポリビニルアルコールの 10％水溶液 145 g を加えて、入念に混合した。次に、アリルメタクリレート 0.63 g を加えた。得られた混合物を反応器に移し、この反応器を窒素でパージして空気を除去した。この反応器に、過硫酸ナトリウムの 10％水溶液 4.8 ml と、過酸化水素の 30％水溶液 0.63 ml とを加えた。反応器の内容物を 1～2 分間混合した。次に、ナトリウムエリトルベート (sodium erythorbate) の 10％水溶液 0.6 ml を加えた。重合は約 4 時間で完成まで進行した。

ゲルを標準の商業的強制通風炉で乾燥させた。乾燥した樹脂素材の粒子の大部分は長さや幅において 0.5 cm より大きかった。乾燥時に樹脂素材の一部を磨砕して、100 メッシュシーブを通過するようにふるい分けし、比較例 1-A と

して貯蔵した。比較例 1-A の物質の一部を 210℃において 35 分間熱処理して、比較例 1-B を生成した。乾燥樹脂素材の数部を計量して、各部に乾燥固形分に基づいて指定量のグリセリンになるほど十分なグリセリンを配量することによって、残部の未磨砕未ふるい分け物質を処理した。各部のサンプルを磨砕し、100 メッシュシーブを通過するようにふるい分けし、210℃において 35 分間熱処理して、実施例 1-A と 1-B とを生成した。

実施例 1-A、1-B 及び比較例 1-A、1-B の結果を表 1 に記載する。

#### 実施例 2

ビーカーに、アクリル酸 300 g と、VERSENEX (登録商標) V-80 キレート化剤 (ダウ ケミカル カンパニーから入手可能) 0.75 g と、炭酸ナトリウム 144 g と、最終反応器固形分を 32％にするために十分な水とを加

えた。これに、ポリビニルアルコールの10%水溶液145 gを加えて、入念に混合した。次に、トリメチロールプロパントリアクリレート0.63 gを加えた。得られた混合物を反応器に移し、この反応器を窒素でパージして空気を除去した。この反応器に、過硫酸ナトリウムの10%水溶液4.8 mlと、過酸化水素の30%水溶液0.63 mlとを加えた。反応器の内容物を1～2分間混合した。次に、ナトリウムエリトルベートの10%水溶液0.6 mlを加えた。重合は約4時間で完成まで進行した。

実施例1と2は、磨砕前の乾燥した又は部分乾燥した吸収性樹脂ポリマー素材に表面架橋剤を加える場合に、吸収速度の改良及びフィッシュアイ形成とゲルブロッキングとの減少を得ることができることを実証する。表面架橋剤は乾燥固形分に基づいて少なくとも300～3000 ppmの範囲内で塗布することができる。

### 実施例3

反応器に、アクリル酸22 kg (48ポンド)と、アリルメタクリレート53.4 gと、VINOL (登録商標) 523ポリ (ビニルアルコール) 溶液 (エアープロダクツ社 (Air Products Corp.) から入手可能) の8%水溶液12 kg (26.5ポンド)と、炭酸ナトリウム10 kg (22ポンド)と、水45 kg (98ポンド)と、VERSENEX (登録商標) V-80キレート化剤29 gとを加えて、混合した。この混合物に、水溶液中の過硫酸ナトリウム37 gと過酸化水素の30%水溶液50.8 gとを加えて、混合した。次に、ナトリウムエリトルベート3.3 gを水溶液として加えた。反応器に次に窒素をスパージした (sparged)。重合が開始し、約2時間で本質的に完成した。

得られたゲルを乾燥とグリセリン塗布とのために5部に分割した。ポリマーの最終乾燥重量に基づいて約500 ppmのグリセリンを供給するために、サンプルの指定水分%から推断した乾燥段階において、グリセリンをゲルに滴加した。グリセリンをポリマー樹脂素材に加えたときに、樹脂素材のサンプルを採取した。グリセリンの添加後に、サンプルを5%の水分レベルにまで乾燥させ、磨砕し、ふるい分けした。20～140メッシュのふるい分けカット (screen cut) を

遠心容量、AUL及び抽出可能物の測定用に採取した。140メッシュ未満の微粉カットをフィッシュアイと渦時間との測定用に採取した。サンプルを商業的強制通風炉において200℃で40分間熱処理して、実施例3A、3B、3C、3D及び3Eを得た。比較例3-Aは実施例3Aの非被覆非熱処理サンプルを表す。比較例3-Bは、熱処理した比較例3-Aの非被覆サンプルを表す。

実施例3A、3B、3C、3D、3E及び比較例3-Aと3-Bの結果を表2に記載する。

#### 実施例4

反応器に、アクリル酸22kg(49ポンド)と、トリメチロールプロパントリアクリレート37.7gと、水中の炭酸ナトリウム10kg(22.5ポンド)の溶液とを、水の総量が52kg(115ポンド)に等しくなるように十分な水を追加して、加えて、混合した。この混合物に、VERSENEX(登録商標)V-80キレート化剤15gと、ポリビニルアルコールの5%水溶液103gとを加えて、混合した。この混合物に、水溶液としての過硫酸ナトリウム38.5gと過酸化水素の30%水溶液40gとを加えて、混合した。次に、水溶液中のナトリウムエリトルベート3.4gを水溶液として加えた。反応器に次に窒素をスパージした。重合が開始し、約2時間で本質的に完成した。

得られたゲルを乾燥とグリセリン塗布とのために5部に分割した。ポリマーの最終乾燥重量に基づいて約500ppmのグリセリンを供給するために、サンプルの指定水分%から推断した乾燥段階において、グリセリンをゲルに滴加した。グリセリンをポリマー樹脂素材に加えたときに、樹脂素材のサンプルを採取した。グリセリンの添加後に、サンプルを5%の水分レベルにまで乾燥させ、磨砕し、ふるい分けした。20～140メッシュのふるい分けカットを容量、AUL及び抽出可能物の測定に用いるために採取した。140メッシュ未満の微粉カットをフィッシュアイと渦時間との測定に用いるために採取した。サンプルを商業的強制通風炉において200℃で40分間熱処理して、実施例4A、4B、4C、4D及び4Eを得た。比較例4-Aは実施例4Aの非被覆非熱処理サンプルを表す。比較例4-Bは、熱処理した比較例4-Aの非被覆サンプルを表す。

実施例 4 A、4 B、4 C、4 D、4 E 及び比較例 4 - A と 4 - B の結果を表 2 に記載する。

表 2

| サンプル   | 水分%   | フィッシュアイ | 渦時間<br>(秒) | 遠心<br>容量 | 2.1 kPa<br>(0.3psi)<br>AUL | 4.1 kPa<br>(0.6psi)<br>AUL | 抽出可能物<br>% |
|--------|-------|---------|------------|----------|----------------------------|----------------------------|------------|
| 比較例3-A | 5     | 有       | >150       | 34.0     | 15.5                       | 9.6                        |            |
| 比較例3-B | 5     |         |            | 35.3     | 29.2                       | 14.3                       | 7.66       |
| 3A     | 5     | 無       | 13         | 34.4     | 29.9                       | 18.0                       | 7.96       |
| 3B     | 11.4  | 無       | 17         | 35.0     | 29.2                       | 16.5                       | 7.62       |
| 3C     | 59.5  | 無       | 17.5       | 34.6     | 29.8                       | 18.1                       | 7.64       |
| 3D     | 63    | 無       | 20         | 33.5     | 29.5                       | 17.6                       | 7.59       |
| 3E     | 202.5 | 無       | 17.5       | 34.1     | 30.0                       | 18.3                       | 7.64       |
| 比較例4-A | 6.92  | 有       | >150       | 44.3     | 7.9                        | 8.4                        | 17.59      |
| 比較例4-B | 6.92  |         |            | 32.9     | 23.0                       | 11.6                       | 12.10      |
| 4A     | 6.92  | 無       | 15         | 30.9     | 25.1                       | 16.9                       | 12.39      |
| 4B     | 13.38 | 無       | 25         | 32.2     | 22.9                       | 12.0                       | 12.84      |
| 4C     | 37.4  | 無       | 24         | 31.3     | 24.0                       | 13.4                       | 12.08      |
| 4D     | 80.4  | 無       | 29         | 31.8     | 24.2                       | 12.9                       | 11.38      |
| 4E     | 208   | 無       | 27         | 33.4     | 22.5                       | 10.9                       | 11.91      |

実施例 3 と 4 は、好ましい第 1 架橋剤の使用が吸収性と抽出可能物とのバランスを改良する、例えば、低レベルの抽出可能ポリマーを維持しながら、遠心容量に対する 4.1 kPa (0.6 psi) AUL の比が増加することを実証する。  
実施例 3 と 4 は、使用する第 1 架橋剤に関係なく、ゲルが 30～95% のポリマ

ーを含む場合のように、種々な水分レベルのゲルに、性質のこのバランスを犠牲にすることなく、表面架橋剤を塗布することができることを実証する。したがって、乾燥前のヒドロゲルに、ポリマー性能を犠牲にすることなく、表面架橋剤を直接加えることができる。

#### 実施例 5

ビーカーに、アクリル酸 300 g と、VERSENX（登録商標）V-80 キレート化剤 0.75 g と、炭酸ナトリウム 144 g と、最終反応器固形分を 32% にするために十分な水とを加えて、混合した。次に、ポリ（ビニルアルコール）の 10% 水溶液 145 g を加えて、入念に混合した。次に、アリルメタクリレート 0.9 g を加え、混合物を反応器に加え、この反応器を窒素でパージした。この反応器に、過硫酸ナトリウムの 10% 水溶液 4.8 ml と、過酸化水素の 30% 水溶液 0.63 ml とを加えて、1～2 分間混合した。次に、ナトリウムエリトルベートの 10% 水溶液 0.6 ml を加えた。重合が開始し、約 4 時間で完成した。

得られたゲルを 4 部に分割して、標準の商業的強制通風炉で乾燥させた。乾燥時に、樹脂素材の一部を磨砕し、比較例 5-1 として貯蔵した。物質の他の部分は、数部を計量して、各部に指定量のグリセロールを配量することによって、処理した。被覆部分を食品ブレンダーに入れ、磨砕し、20～100 メッシュカットにふるい分けした。分粒して、被覆した部分をジャーに入れ、ローラーミキサーにおいてさらに 15～30 分間タンブルした（tumbled）。次に、サンプルを 200℃ の強制通風炉に 40 分間入れて、グリセロールを吸収性樹脂上のカルボキシル基と反応させた。分粒済み部分の 1 つはグリセロールで被覆せず、上述したように熱処理して、比較例 5-2 を得た。最終生成物（実施例 5A、5B 及び 5C）と比較例の生成物とを分析した。

表3

| ポリマー<br>サンプル | グリセリン<br>(ppm) | 2.1 kPa<br>(0.3psi)<br>AUL<br>(g/g) | 4.1 kPa<br>(0.6psi)<br>AUL<br>(g/g) | 遠心容量<br>(g/g) | $\frac{\text{AUL}(0.6)}{\text{遠心容量}}$ |
|--------------|----------------|-------------------------------------|-------------------------------------|---------------|---------------------------------------|
| 比較例5-1       | 0.0            | 10.0                                | 9.1                                 | 36.4          | 0.25                                  |
| 比較例5-2       | 0.0            | 25.3                                | 12.4                                | 35.5          | 0.349                                 |
| 5A           | 286            | 26.2                                | 16.3                                | 34.0          | 0.479                                 |
| 5B           | 648            | 28.0                                | 19.8                                | 33.4          | 0.593                                 |
| 5C           | 1031           | 28.6                                | 19.7                                | 32.8          | 0.600                                 |

比較例5-1と5-2との相違は、これらの条件下で製造した吸収性ポリマーが加熱に対してどのように反応するかを典型的に表す。実施例5Aから5Cまでの結果を比較することによって、表面処理の効果が見い出される。遠心容量 (centrifuged capacity) の若干の減少が観察された。しかし、2.1 kPa (0.3 psi) AULの若干の増加と4.1 kPa (0.6 psi) AULの実質的な増加とが同様に生じた。本発明の結果としての改良は表3の一番右の欄におけるAUL／膨潤容量の改良に見ることができる。

#### 実施例6

グリセロールの代わりに指定コーティング物質 (coating material) を用いた以外は、実施例5に述べた方法と同じ方法で重合を実施した。表4はコーティング物質 (表面架橋剤)、コーティング物質の使用量及び熱処理後の生成物の性質を示す



。実施例 6 A、6 B、6 C、6 D 及び 6 E は本発明の実施例である。比較例が熱処理されなかった非被覆サンプルを表すこと以外は、比較例 6 - A 1、6 - A 2、6 - A 3、6 - A 4 及び 6 - A 5 は実施例 6 A、6 B、6 C、6 D 及び 6 E に相当する。比較例が実施例 6 A、6 B、6 C、6 D 及び 6 E のサンプルの熱処理方法で熱処理された非被覆サンプルを表すこと以外は、比較例 6 - B 1、6 - B 2、6 - B 3、6 - B 4 及び 6 - B 5 は実施例 6 A、6 B、6 C、6 D 及び 6 E に相当する。最終生成物（実施例 6 A、6 B、6 C、6 D 及び 6 E）と比較例の生成物とを分析した。

実施例 6 A、6 B、6 C、6 D、6 E、比較例 6 - A 1、6 - A 2、6 - A 3、6 - A 4、6 - A 5、及び比較例 6 - B 1、6 - B 2、6 - B 3、6 - B 4 及び 6 - B 5 の結果を表 4 に記載する。

表 4

| サンプル    | 表面架橋剤       | 表面架橋剤<br>量<br>(ppm) | 2.1 kPa<br>(0.3psi) AUL<br>(g/g) | 4.1 kPa<br>(0.3psi) AUL<br>(g/g) | 遠心容量<br>(g/g) | 弾性率<br>(dyne/cm <sup>2</sup> ) | 4.1 kPa<br>(0.6psi AUL)<br>容量 |
|---------|-------------|---------------------|----------------------------------|----------------------------------|---------------|--------------------------------|-------------------------------|
| 比較例6-A1 | ポリエチレン      | 0.0                 | 13.6                             | 9.0                              | 33.1          | 22100                          | 0.27                          |
| 比較例6-A2 | オキシド        | 0.0                 | 29.5                             | 19.0                             | 32.9          | 38300                          | 0.57                          |
| 6A      | (平均分子量=200) | 997                 | 29.7                             | 23.5                             | 32.2          | 38700                          | 0.72                          |
| 比較例6-B1 | ポリエチキシル化    | 0.0                 | 9.9                              | 8.5                              | 35.4          | 22000                          | 0.24                          |
| 比較例6-B2 | グリセロール      | 0.0                 | 26.2                             | 12.2                             | 34.8          | 31500                          | 0.35                          |
| 6B      | (平均分子量=212) | 995                 | 27.5                             | 18.5                             | 33.3          | 34200                          | 0.55                          |
| 比較例6-C1 | プロピレン       | 0.0                 | 12.0                             | 8.9                              | 35.3          | 20200                          | 0.25                          |
| 比較例6-C2 | グリコール       | 0.0                 | 23.8                             | 12.1                             | 34.5          | 28200                          | 0.35                          |
| 6C      |             | 1035                | 29.4                             | 17.4                             | 33.1          | 33800                          | 0.52                          |
| 比較例6-D1 | ポリエチレン      | 0.0                 | 10.5                             | 8.7                              | 34.9          | 21300                          | 0.25                          |
| 比較例6-D2 | グリコール       | 0.0                 | 26.6                             | 13.5                             | 33.9          | 34500                          | 0.40                          |
| 6D      | (平均分子量=600) | 1991                | 26.7                             | 16.4                             | 33.8          | 34600                          | 0.49                          |
| 比較例6-E1 | リルビトール      | 0.0                 | 16.9                             | 9.1                              | 32.9          |                                | 0.28                          |
| 比較例6-E2 | (50%水溶液)    | 0.0                 | 29.6                             | 14.6                             | 33.6          |                                | 0.43                          |
| 6E      |             | 501                 | 29.8                             | 18.5                             | 33.5          |                                | 0.55                          |

表5

| サンプル   | 表面架橋剤                            | 表面架橋剤<br>量<br>(ppm) | AUL g/g<br>2.1 kPa<br>(0.3psi) | AUL g/g<br>4.1 kPa<br>(0.6psi) | 遠心容量<br>g/g |
|--------|----------------------------------|---------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------------|
| 比較例7-1 |                                  | 0                   | 27.9                           | 16.5                           | 27.4        |
| 7A     | グリセロール                           | 533                 | 30.0                           | 26.7                           | 29.6        |
| 比較例7-2 |                                  | 0                   | 27.9                           | 17.7                           | 26.7        |
| 7B     | ポリエチレンオキッド<br>(平均分子量=200)        | 587                 | 31.0                           | 25.3                           | 30.0        |
| 7C     | ジエチレングリコール                       | 519                 | 30.9                           | 25.6                           | 30.2        |
| 7D     | ポリエトキシ化<br>グリセロール<br>(平均分子量=212) | 542                 | 31.2                           | 25.9                           | 30.1        |
| 比較例8-1 |                                  | 0                   | 27.0                           | 14.4                           | 27.5        |
| 8A     | グリセロール                           | 505                 | 30.3                           | 26.3                           | 29.1        |
| 比較例8-2 |                                  | 0                   | 26.8                           | 18.9                           | 26.3        |
| 8B     | ポリエチレンオキッド<br>(平均分子量=200)        | 536                 | 29.9                           | 24.0                           | 28.9        |
| 8C     | ジエチレングリコール                       | 520                 | 29.5                           | 23.8                           | 28.9        |
| 8D     | ポリエトキシ化<br>グリセロール<br>(平均分子量=212) | 522                 | 29.5                           | 24.2                           | 28.8        |

表 6

| サンプル   | コーティング組成物 | グリセロール<br>量<br>(ppm) | AUL g/g<br>2.1 kPa<br>(0.3psi) | AUL g/g<br>4.1 kPa<br>(0.6psi) | 遠心容量<br>g/g |
|--------|-----------|----------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------------|
| 比較例9-1 |           | 0.0                  | 23.9                           | 12.2                           | 36.8        |
| 9A     | 80%グリセロール | 514                  | 26.6                           | 16.9                           | 34.2        |
| 9B     | 65%グリセロール | 501                  | 27.2                           | 19.2                           | 34.0        |
| 9C     | 50%グリセロール | 500                  | 27.2                           | 16.7                           | 34.8        |

表7

| サンプル     | 加熱温度 | 加熱時間 | AUL g/g<br>2.1 kPa<br>(0.3psi) | AUL g/g<br>4.1 kPa<br>(0.6psi) | 遠心容量<br>(g/g) |
|----------|------|------|--------------------------------|--------------------------------|---------------|
| 比較例10-A1 | 200  | 35分  | 14.4                           | 9.4                            | 37.8          |
| 10A1     | 180  | 0    | 13.0                           | 8.9                            | 33.5          |
| 10A2     |      | 15分  | 17.7                           | 10.0                           | 34.3          |
| 10A3     |      | 30分  | 24.9                           | 12.1                           | 34.1          |
| 10A4     |      | 45分  | 27.5                           | 13.0                           | 34.0          |
| 10A5     |      | 60分  | 27.3                           | 13.4                           | 34.2          |
| 10A6     |      | 75分  | 27.6                           | 15.0                           | 33.7          |
| 比較例10-B1 | 200  | 35分  | 9.4                            | 8.5                            | 42.5          |
| 10B1     | 190  | 0    | 9.2                            | 8.5                            | 36.8          |
| 10B2     |      | 15分  | 17.9                           | 9.5                            | 37.6          |
| 10B3     |      | 30分  | 21.3                           | 10.0                           | 38.4          |
| 10B4     |      | 45分  | 21.2                           | 9.6                            | 38.4          |
| 10B5     |      | 60分  | 21.5                           | 9.6                            | 38.6          |
| 10B6     |      | 75分  | 22.1                           | 11.2                           | 38.5          |
| 比較例10-C1 | 200  | 35分  | 10.1                           | 9.1                            | 39.4          |
| 10C1     | 200  | 0    | 9.7                            | 8.3                            | 35.8          |
| 10C2     |      | 10分  | 22.7                           | 10.8                           | 36.3          |
| 10C3     |      | 20分  | 23.6                           | 11.0                           | 37.0          |
| 10C4     |      | 30分  | 23.4                           | 10.9                           | 37.0          |
| 10C5     |      | 40分  | 24.2                           | 10.6                           | 37.2          |
| 10C6     |      | 50分  | 26.0                           | 13.0                           | 36.8          |

実施例10は本発明の実施における180～200℃の熱処理温度の適切性を実証する。実施例10はさらに、生成物の性質の変化(shift)が熱処理時間の関数として生ずることを示す。

#### 実施例11

アクリル酸1900kgと、トリメチロールプロパントリアクリレート4.56kgと、ポリビニルアルコール475gと、VERSENX(登録商標)V-80キレート化剤950gと、水酸化ナトリウムの50%水溶液1435kgとを、最終ポリマー固形分濃度を35%にするために十分な追加の水と共に、容器中で混合した。過硫酸ナトリウムと過酸化水素とを加えて、混合物を窒素によってパージして、空気を除去した。アスコルビン酸の溶液を加えた、重合は約2

時間で完成まで進行した。得られたゲルを標準の商業的強制通風炉で乾燥させ、磨砕した。ポリマーの一部を容器中に配量して、これに、ポリマーの重量に対するグリセロールの重量が0.2%であるように、グリセロールを含むプロパノール／水（80／20）溶液250gを加えた。この物質を100℃において一晚乾燥させた。続いて、この物質を無蓋のガラス容器に入れて、180℃オーブン（oven）で40分間乾燥させた。2.1kPa（0.3psi）AULは31.7g／gであり、遠心容量は36.1g／gであり、16時間抽出可能物は14%であった。

#### 実施例 1 2

実施例 5 に述べた方法と同じ方法によって重合を実施した。ゲルを乾燥させ、食品ブレンダーを用いて磨砕し、20～100メッシュカットにふるい分けした。この粉末にグリセロールを500ppmレベルで加えた。ローラーミキサー上でサンプルを15～20分間タンブルした。次に、サンプルを200℃の強制通風炉に40分間入れた。2.1kPa（0.3psi）AULは30g／gであり、遠心容量は35g／gであり、16時間抽出可能物は8%である。これは、本発明によって与えられる吸収性のバランスを犠牲にすることなく、表面架橋剤を分粒済みポリマー粉末に塗布することができることを実証する。

#### 請求の範囲

1. 部分的に中和された $\alpha$ ,  $\beta$ -エチレン系不飽和モノマーの架橋ポリマーを含む吸水性ポリマー物質であって、該架橋ポリマーがビス（アクリルアミド）酢酸とその塩、アリルアクリレート、アリルメタクリレート、及びビニル官能基とアリル官能基の両方を有するエステル若しくはアミド、並びに高エトキシシリ化トリメチロールプロパントリアクリレートから成る群から選択される第1架橋剤によって架橋され、さらに、該架橋ポリマーがポリヒドロキシル化合物、ポリグリシジルエーテル化合物、多官能性アジリジン化合物、多官能性アミン化合物及び多官能性イソシアネート化合物から選択される表面架橋剤によって架橋され、このときにポリマーの表面近くに存在する分子鎖が架橋されるものである前記吸水性ポリマー物質。

2. 少なくとも  $15 \text{ g/g}$  の  $4.1 \text{ kPa AUL}$  と少なくとも  $33 \text{ g/g}$  の 30 分間遠心容量とを有する請求項 1 記載のポリマー物質。

3. 請求項 1 の表面架橋剤によって表面架橋されなかった同じ物質の  $4.1 \text{ kPa AUL}$  よりも少なくとも  $2 \text{ g/g}$  大きい  $4.1 \text{ kPa}$  を有し、ポリマー物質の遠心容量が減少したとしても僅か  $3 \text{ g/g}$  減少した請求項 1 又は請求項 2 に記載のポリマー物質。

3. 表面架橋剤がポリヒドロキシ化合物である請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の吸収性ポリマー物質。

4. ポリヒドロキシ化合物がジエチレングリコール、トリエチレングリコール、グリセロール、プロピレングリコール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトール及びポリエチレングリコールから成る群から選択される請求項 3 記載の吸水性ポリマー物質。

5. ポリヒドロキシ化合物がグリセロールである請求項 4 記載の吸水性ポリマー物質。

6. 第 1 架橋剤がアリルメタクリレートである請求項 1 記載の吸水性ポリマー物質。

7. 表面架橋剤が架橋ポリマーの重量に基づいて  $0.00025 \sim 2$  重量％の量で供給される請求項 1 記載の吸水性ポリマー物質。

8. 次の工程：

(a) ビス(アクリルアミド)酢酸とその塩、アリルアクリレート、アリルメタクリレート、及びビニル官能基とアリル官能基の両方を有するエステル若しくはアミド並びに高エトキシ化トリメチロールプロパントリアクリレートから成る群から選択される第 1 架橋剤によって架橋された、部分的に中和された  $\alpha$ ,  $\beta$ -エチレン系不飽和モノマーの架橋ポリマーを製造する工程；

(b) 表面架橋剤が該架橋ポリマーの内部に実質的に浸透することなく該架橋ポリマーを被覆して、被覆架橋ポリマーを形成するような条件下で、該架橋ポリマーを、ポリヒドロキシル化合物、ポリグリシジルエーテル化合物、多官能性アジリジン化合物、多官能性アミン化合物、多官能性イソシアネート化合物から選択



される表面架橋剤と接触させる工程；及び

(c) 該被覆架橋ポリマーの表面を架橋させるために、該表面架橋剤が該架橋ポリマーと反応するような条件下で、該被覆架橋ポリマーを加熱する工程を含む水性流体吸収性物質の製造方法。

9. 架橋ポリマーが、工程(b)の接触時に、架橋ポリマー20～95%と水5～80%とを含むヒドロゲルとして存在する請求項8記載の方法。

10. さらに、

(d) 被覆架橋ポリマーを、ヒドロゲル内に保留される水分が少なくとも部分的に除去されるが、表面架橋剤が被覆架橋ポリマーと反応しないように、乾燥させる工程であって、工程(b)の接触後の工程(c)の加熱前に実施する乾燥工程を含む請求項8記載の方法。

11. さらに、

(d) 工程(b)の接触前に、架橋ポリマーを約15%未満の水分含量までに乾燥させる工程を含む請求項8記載の方法。

12. さらに、

(e) 工程(d)の乾燥後の、工程(c)の加熱前に機械的手段によって被覆架橋ポリマーの粒度を縮小する工程を含む請求項10又は11に記載の方法。

13. 架橋ポリマーが、工程(b)の接触時に、約5重量%未満の水分含量を有する粉末として存在する請求項8記載の方法。

14. 次の工程：

(a) カルボキシル部分を含む吸水性樹脂20～95%と、水5～80%とを含むヒドロゲルを、界面活性剤の不存在下の表面架橋剤を含み、さらに任意に付加的な水及び／又は水混和性の極性溶剤を含む組成物と、該表面架橋剤が該ヒドロゲルの該吸収性樹脂粒子の内部に実質的に浸透することなく該ヒドロゲルを被覆して、被覆ヒドロゲルを形成するような条件下で接触させる工程；

(b) 水と、存在する場合の任意の付加的な水及び任意の溶剤とが実質的に除去

され、表面架橋剤がカルボキシル部分と有意に反応しないように、該被覆ヒドロゲルを乾燥させて、乾燥した被覆樹脂を形成する工程；

(c) 該乾燥した被覆樹脂の粒度を機械的な手段によって縮小して、乾燥した被覆粒子を形成する工程；及び

(d) 該乾燥した被覆粒子の表面を架橋させるために、該表面架橋剤がカルボキシル部分と反応するような条件下で、該乾燥した被覆粒子を加熱する工程を含む水性流体吸収性物質の製造方法。

15. 工程(b)の乾燥が約10%未満の水分含量を有する乾燥した被覆樹脂を生ずる請求項14記載の方法。

16. 表面架橋剤が、表面架橋剤を含み、水、有機溶剤及び界面活性剤から成る群から選択される1種以上の成分を任意に含む組成物として供給される請求項8又は14のいずれかに記載の方法。

17. 該組成物がポリヒドロキシ化合物50～100%と水0～50%とを含み、有機溶剤を含まない請求項8又は14のいずれかに記載の方法。

18. 表面架橋剤がポリヒドロキシ化合物である請求項8又は14のいずれかに記載の方法。

19. ポリヒドロキシ化合物がジエチレングリコール、トリエチレングリコール、グリセロール、プロピレングリコール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトール及びポリエチレングリコールから成る群から選択される請求項8又は14のいずれかに記載の方法。

20. ポリヒドロキシ化合物がグリセロールである請求項8又は14のいずれかに記載の方法。

21. 表面架橋剤が吸水性樹脂の重量に基づいて少なくとも約200ppmのレベルで供給される請求項8又は14のいずれかに記載の方法。

22. 表面架橋剤が吸水性樹脂の重量に基づいて少なくとも約500ppmのレベルで供給される請求項8又は14のいずれかに記載の方法。

23. 表面架橋剤が吸水性樹脂の重量に基づいて少なくとも約1000ppmのレベルで供給される請求項8又は14のいずれかに記載の方法。

24. 表面架橋剤が吸水性樹脂の重量に基づいて少なくとも約3000ppmのレベルで供給される請求項8又は14のいずれかに記載の方法。

25. 加熱を170～230℃の温度において5～75分間実施する請求項9記載の方法。

26. 請求項8又は14のいずれかに記載の方法によって製造される水性流体吸収性物質。

27. 吸収性物質をパーソナルケアデバイスに混入することを含む請求項1～7及び22のいずれかに記載の水性流体吸収性物質の使用方法。

## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In: International Application No

PCT/US 93/09848

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 5 C08F8/00 A61L15/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 5 A61L C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages  | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| X         | EP,A,0 317 106 (NIPPON SHOKUBAI KAGAKU KOGYO CO., LTD.) 24 May 1989<br>see page 3, line 17 - line 55<br>see page 4, line 27 - line 43; claims 1-10; examples 1,7<br>--- | 1-26                  |
| A         | EP,A,0 248 437 (HAYASHIKANE SHIPBUILDING & ENGINEERING CO., LTD.) 9 December 1987<br>cited in the application<br>see claims 1-20<br>---                                 | 1                     |
| A         | GB,A,2 155 020 (KAO CORPORATION) 18 September 1985<br>see claims 1,2<br>---   | 1                     |
| A         | EP,A,0 450 924 (NIPPON SHOKUBAI KAGAKU KOGYO CO., LTD.) 9 October 1991<br>see claims 1-20<br>---<br>-/-   | 1                     |

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

18 February 1994

Date of mailing of the international search report

18. 03. 94

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Permentier, W

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/US 93/09848

| C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT |  |                       |
|--|--|-----------------------|
| Category   | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages   | Relevant to claim No. |
| A  | GB,A,2 162 525 (NIPPON SHOKUBAI KAGAKU KOGYO CO., LTD.) 5 February 1986<br>cited in the application<br>see claims 1-16<br>---                                  | 1                     |
| A  | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN<br>vol. 7, no. 122 (C-168)(1267) 26 May 1983<br>& JP,A,58 042 602 (SANYO KASEI KOGYO K.K.)<br>12 March 1983<br>see abstract<br>----- | 1                     |

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

b. International Application No

PCT/US 93/09848

| Patent document<br>cited in search report | Publication<br>date | Patent family<br>member(s)   | Publication<br>date  |
|---|---------------------|--|--|
| EP-A-0317106                              | 24-05-89            | DE-A- 3878533<br>JP-A- 1207327   | 25-03-93<br>21-08-89   |
| EP-A-0248437                              | 09-12-87            | US-A- 4783510<br>JP-A- 63099211  | 08-11-88<br>30-04-88   |
| GB-A-2155020                              | 18-09-85            | JP-A- 60185550<br>JP-A- 60185551<br>JP-B- 3074241<br>JP-A- 60186506<br>JP-A- 60185804<br>JP-A- 60185805<br>CA-A- 1256640<br>DE-A- 3507775<br>FR-A,B 2560530<br>US-A- 4666975 | 21-09-85<br>21-09-85<br>26-11-91<br>24-09-85<br>21-09-85<br>21-09-85<br>27-06-89<br>12-09-85<br>06-09-85<br>19-05-87 |
| EP-A-0450924                              | 09-10-91            | US-A- 5164459<br>AU-B- 634642<br>AU-A- 7388991<br>CN-A- 1056110<br>JP-A- 4214735   | 17-11-92<br>25-02-93<br>03-10-91<br>13-11-91<br>05-08-92   |
| GB-A-2162525                              | 05-02-86            | JP-B- 1017411<br>JP-C- 1601163<br>JP-A- 61016903<br>JP-B- 4003411<br>JP-A- 61097333<br>JP-B- 4003412<br>JP-A- 61101536<br>DE-A,C 3523617<br>FR-A- 2566786<br>US-A- 4734478   | 30-03-89<br>31-01-91<br>24-01-86<br>23-01-92<br>15-05-86<br>23-01-92<br>20-05-86<br>23-01-86<br>03-01-86<br>29-03-88 |

---

フロントページの続き

(31)優先権主張番号 07/975, 171

(32)優先日 1992年11月12日

(33)優先権主張国 米国(US)

(81)指定国 EP(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AU, BB, BG, BR, BY, CA, CZ, FI, HU, JP, KR, KZ, LK, MG, MN, MW, NO, NZ, PL, RO, RU, SD, SK, UA